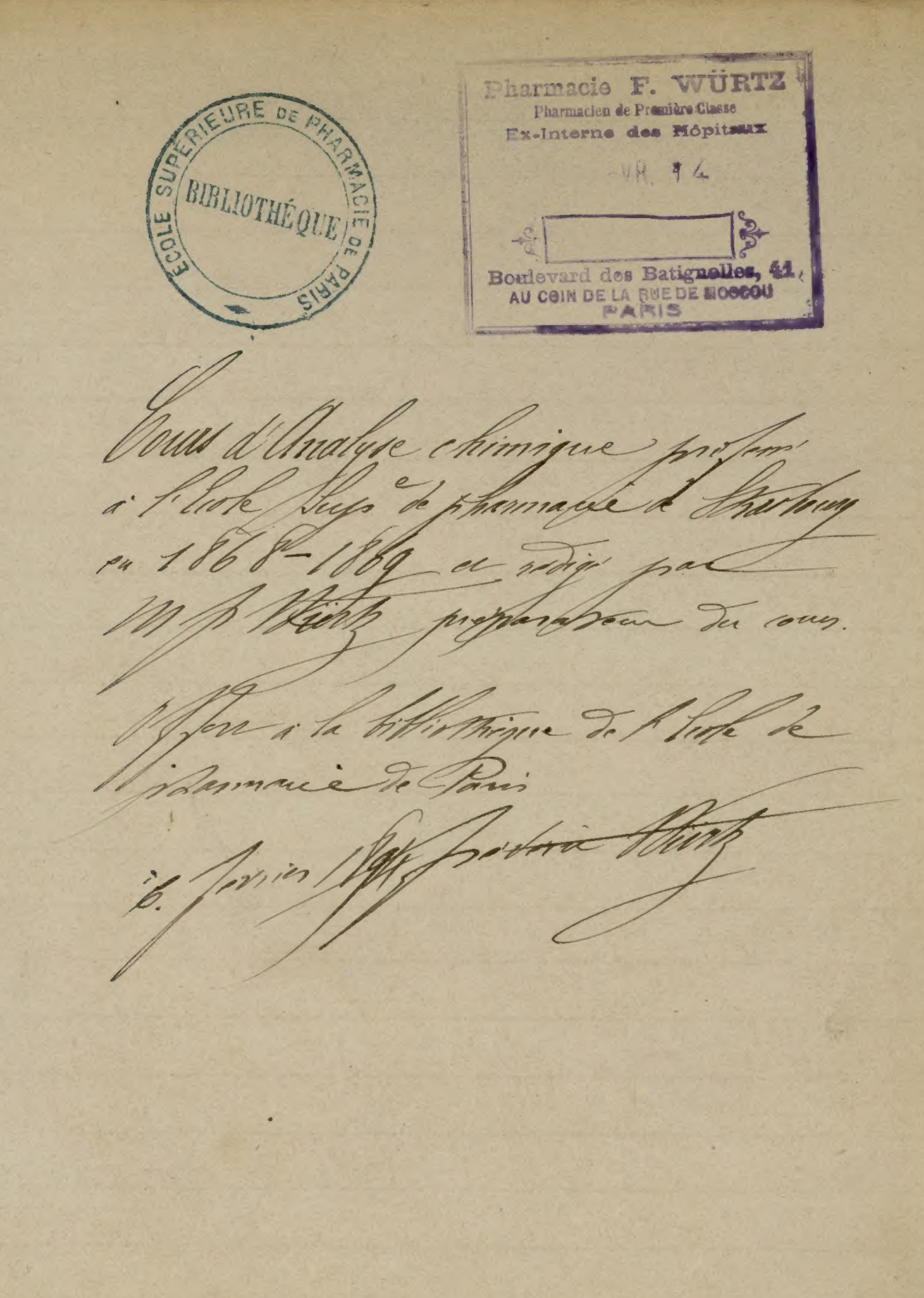


COURS
D'ANALYSE
CHIMIQUE



Cours d'Analyse chimique professé
à l'Ecole Supre de pharmacie de Strasbourg
en 1868-1869 et rédigé par
M. F. Würtz préparateur du cours.

Offert à la bibliothèque de l'Ecole de
pharmacie de Paris

6 Janvier 1894 Frédéric Würtz

Ipratión de Fe S.

HS. et AzH^4S, HS.

Voici d'abord 2 réactifs qui se présentent naturellement les premiers à nos yeux, ce sont HS et $\left.\begin{matrix}AzH^4\\H\end{matrix}\right\}S^2$. C'est en effet sur les réactions que présentent les dissolutions des différents métaux avec ces 2 réactifs qu'est basée la division des métaux en groupes, analytiquem^t^. parlant:

HS. <u>Préparation de l'Hydrogène sulfuré.</u>

On peut préparer ce corps en partant du sulfure de fer ou du sulfure d'antimoine qu'on traite par un acide étendu HCl ou SO^4H, il y a formation de chlorure ou de sulfate de fer ou d'antimoine et dégag^t^ de gaz HS qu'on recueille à l'état de dissolution dans l'eau distillée qui en dissout environ 2 f ½ son volume à la temp: ord:

1° Par <u>SbS^3</u>. Le sulfure d'antimoine est un produit naturel qui se trouve mélangé de sulfure d'arsenic, mais il peut sans inconvénient servir à la prép^t^. du réactif HS. On le traite grossièrement pulvérisé par HCl dans un ballon chauffé sur ~~un~~ feu de charbons. Ce ballon

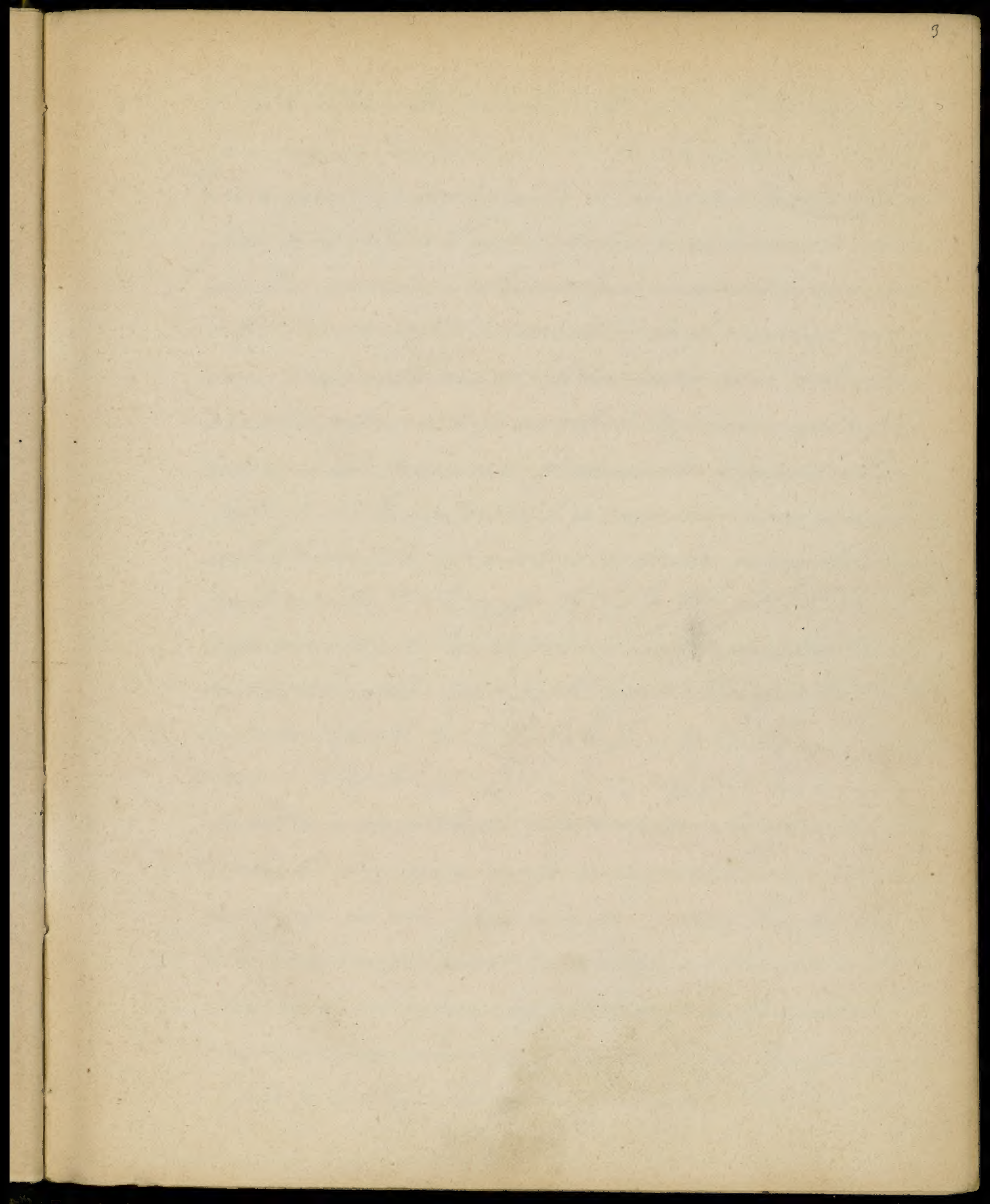
est muni d'un tube de sûreté en S par lequel à l'aide d'un petit entonnoir on fait arriver HCl par petites portions sur le sulfure, il communique avec un appareil de Wolf composé de 2 flacons laveurs et d'un flacon récipient. Les flacons laveurs ont pour but de retenir l'acide chlorhydr. qui pourrait passer à la distillation, mais surtout le chlorure d'antimoine Sb^2Cl^3 qui se forme par action de HCl sur Sb^2S^3 dont une partie passe vers la fin de l'opération alors qu'on est obligé d'élever la température, dans le flacon laveur, on reconnait sa présence au ppté rouge qui se forme dans le premier flacon laveur, par suite de la réaction de HS sur Sb^2Cl^3 dans une solution concentrée de gaz HS, ce ppté n'est autre chose que du Sb^2S^3 reprécipité. Le second flacon laveur est un flacon de précaution et doit servir à retenir les traces de Sb^2Cl^3 qui pourraient s'échapper au premier.

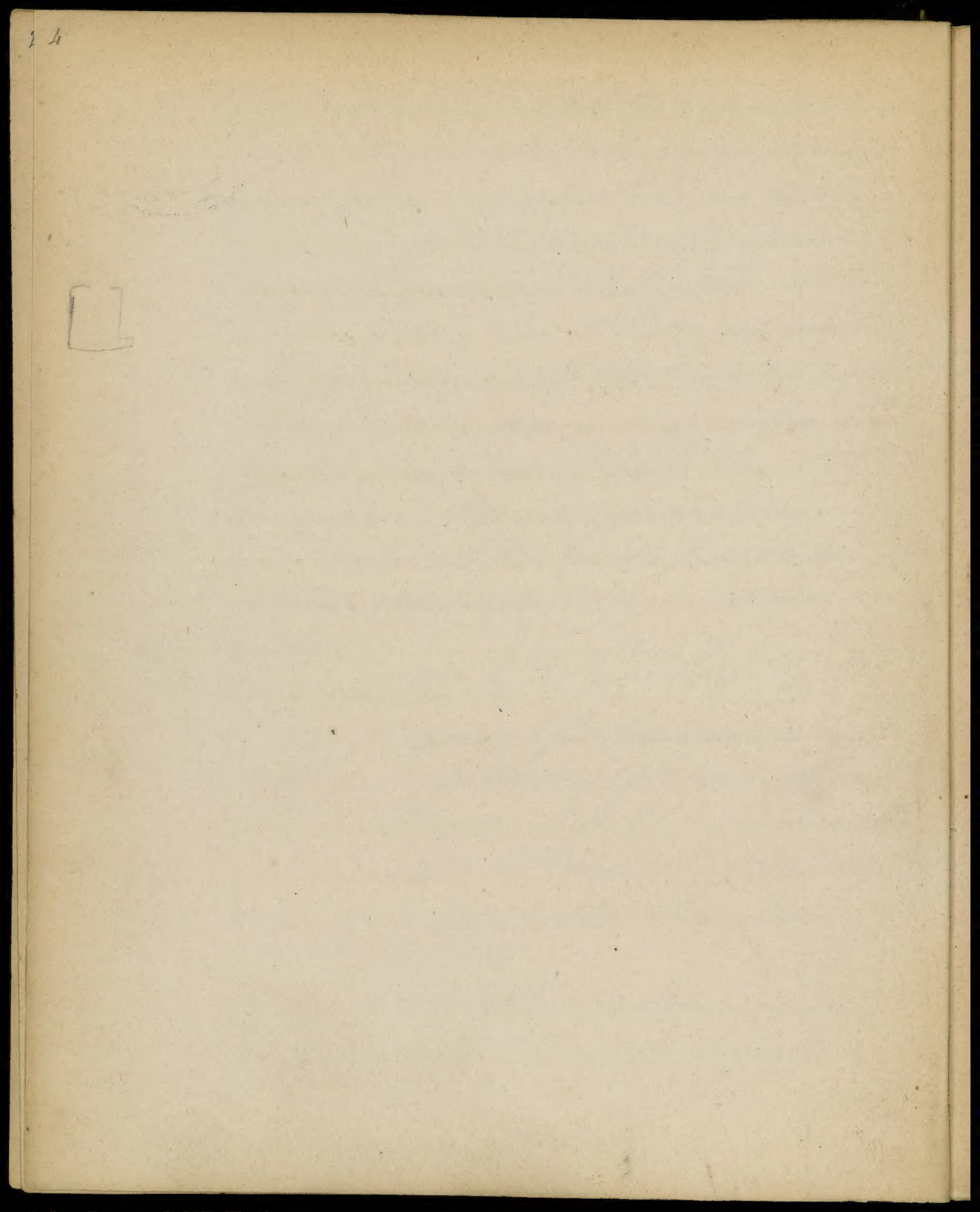
Réaction de HS sur $\left.\begin{matrix}Sb^2\\S^3\end{matrix}\right\}$ $\left.\begin{matrix}Sb'''\\Sb'''\end{matrix}\right\}S^6 + \left.\begin{matrix}H^3\\H^3\end{matrix}\right\}Cl^6 = \left.\begin{matrix}H^3\\H^3\end{matrix}\right\}S^6 + \left.\begin{matrix}Sb'''\\Sb'''\end{matrix}\right\}Cl^6$

Le ppté rouge qui se forme dans le flacon laveur, apparait aussi dans le ballon même où se fait la réaction, à la fin de l'opération, par suite de l'élévation de la température. En effet le ballon est rempli de gaz HS qui en présence de vapeurs de Sb^2Cl^3 détermine une double décomposition exactement inverse de celle qui a donné lieu à l'hydrog. sulfuré.

$Sb^2Cl^3 + H^3S^3 = Sb^2S^3 + 3HCl.$

Ce ppté rouge est du Sb^2S^3 anhydre, en présence de l'eau il se forme non plus un ppté rouge, mais bien un ppté jaune d'oxysulfure





2° Par le Sulfure de fer. On prépare le sulfure en chauffant de la limaille de fer au rouge et y introduisant petit à petit des fragments de soufre. Le soufre entre en fusion, il y a dégagt d'un peu de SO^3 bientôt toute la masse entre en fusion, devient fluide et la combin. s'effectue. Par refroidissement on obtient un sulfure gris noirâtre à reflets métalliques très propres à la préparation de HS. Dans cette prépn il faut avoir soin de chauffer à une tempre assez élevée, sans quoi le soufre n'attaquerait pas le fer d'une manière intime et le sulfure ainsi obtenu renfermerait du fer non sulfuré. Un fer ainsi incomplt sulfuré traité par un acide dégagera outre HS une quantité d'H proportionnelle au poids du fer métallique qu'il contient. Il faut aussi éviter d'ajouter un excès de soufre, on donnerait lieu à la formation d'un polysulfure qui serait fort désavantageux pour la préparation de HS, en effet $FeS + S^x + HCl = FeCl + S^x + HS$, le soufre en excès est ppté, il vient se déposer sur le sulfure non attaqué et gêne beaucoup, pour ne pas dire entrave complett l'action de l'acide sur le reste de FeS.

Combin. du Soufre et du fer: $\left.\begin{matrix}Fe\\Fe\end{matrix}\right\}S + S^2 = \left.\begin{matrix}Fe\\Fe\end{matrix}\right\}S^2$ (type $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O^2$)

Action de HCl sur FeS $\left.\begin{matrix}Fe\\Fe\end{matrix}\right\}S^2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}Cl^2 = \left.\begin{matrix}Fe\\Fe\end{matrix}\right\}Cl^2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S^2$

Gerhardt donne une méthode plus expéditive et qui permet de préparer le sulfure dans le ballon même qu'on veut employer pour dégager HS. Il mélange intimement partie de soufre avec partie de fer en poudre fine, il introduit le mélange dans un ballon, l'arrose d'une petite quantité d'eau et chauffe à la flamme d'une lampe à alcool jusqu'à ce qu'il commence à noircir, la masse s'échauffe considérablt et peut même devenir incandescente, il y a dégagt de vapeur d'eau qui préserve le fer de l'action de l'O, en chassant tout l'air du ballon. Il suffit de mettre

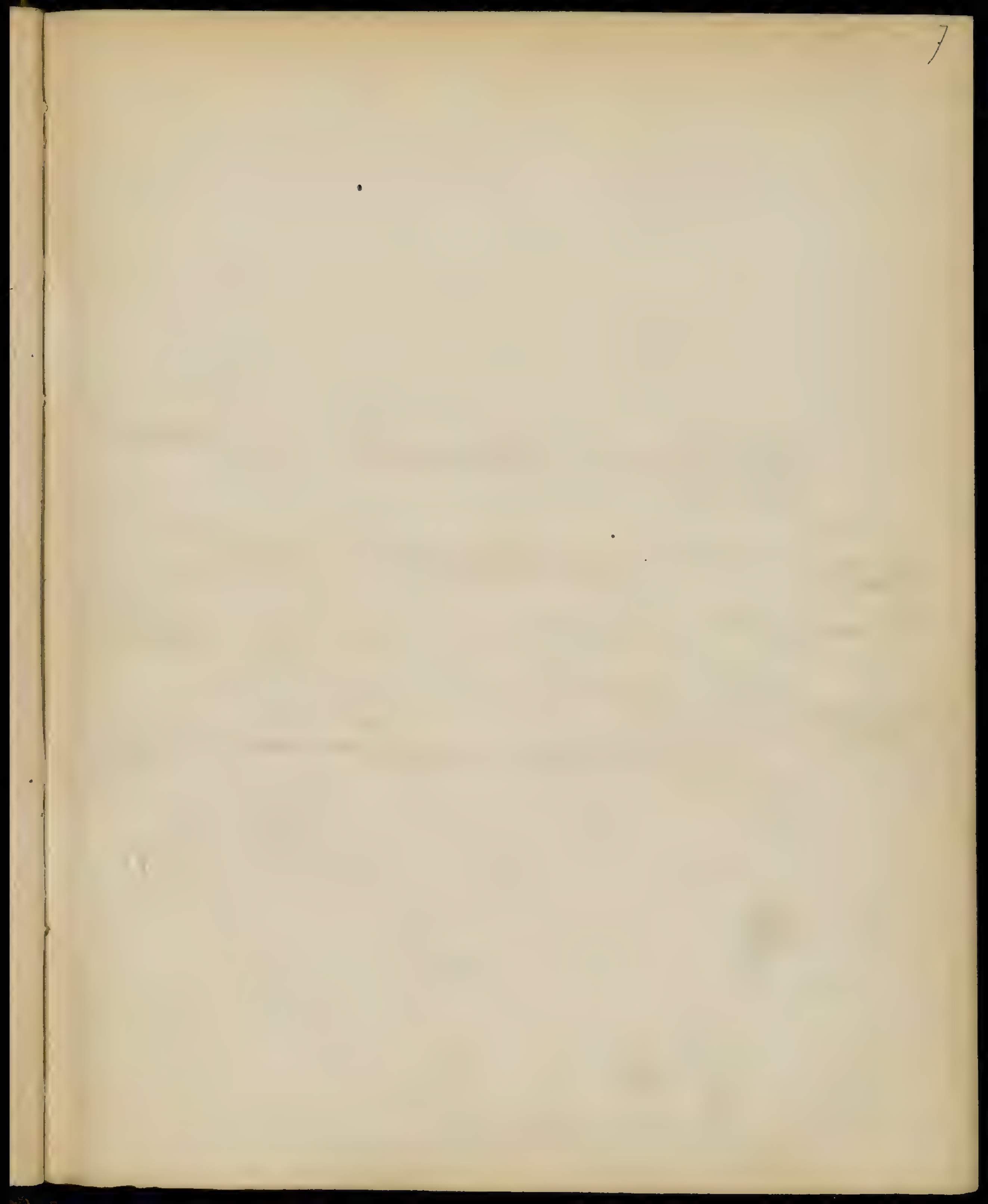
un bouchon portant 2 tubes, l'un pour faire arriver l'acide, l'autre pour relier le ballon au reste de l'appareil.

Enfin on peut se servir du bisulfure ou sulfure naturel ou pyrite. La décomposition du FeS par un acide est très facile et se fait à une basse tempre; aussi dans les analyses où l'on ne recherche que des traces de substance minérale, on fait bien de dégager HS directement dans la solution après l'avoir fait traverser un flacon laveur, et cela surtout parce que la solution très faible ne comporte pas une nouvelle addition de liquide qui la diluerait encore davantage.

Solution de HS dans l'eau. Pour reconnaître si la solution est ou non saturée, on bouche le flacon avec le doigt et l'on agite vivement, si en ôtant le doigt on sent une pression du dedans en dehors, la liqueur est saturée, si au contraire la pression est du dehors au dedans, il faut continuer l'arrivée du gaz HS. La solution de HS dans l'eau est loin d'être inaltérable, en effet HS éprouve de la part de l'oxyg. de l'air une combustion lente mais continue dont le produit est de l'eau et un dépôt de soufre $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S^2+O^2 = S^2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O^2$.

Préparation du Sulfhydrate d'Ammoniaque AzH^4S.

On prépare ce réactif en saturant de l'ammoniaque par du gaz HS qu'on y fait arriver jusqu'à refus. L'ammoniaque en se saturant prend une couleur jaune assez foncée dont l'intensité augmente de plus en plus au contact de l'oxyg. de l'air. En effet le liquide obtenu n'est autre chose qu'un sulfhydrate de sulfure ammonique $\left.\begin{matrix}AzH^4S\\HS\end{matrix}\right\}$


7

Le Sulfure d'Ammoniaque peut être renfermer.

Un excès d'AmO: reconnaissable avec un sel de Magnésie $\left.\begin{matrix}AmS\\AmO\end{matrix}\right\} + SO^3MgO = \begin{matrix}AmS + SO^3AmO\\+ MgO\end{matrix}$ qui se pp^te

Être polysulfure alors il donne un pp^té de Soufre par addition d'acide. $AmS^x + HCl = HS + AmCl + S^{x-1}$

Être sulphydrate de Sulfure dans ce cas on constate HS en ajoutant un sel de manganèse

$AmS.HS + SO^3MnO = SO^3AmO + MnS + HS$ reconnaissable à l'odeur.

par exposition à l'air HS éprouvera la même décomposition qu'il a éprouvée à l'état libre, formation d'eau et dépôt de soufre, mais ce soufre se dissout dans le sulfure ammonique pour former un polysulfure, de là coloration jaune foncé. Pour prouver qu'un sulfhydrate d'ammoniaque contient du polysulfure ammonique après longue exposition à l'air, on traite la dissolution par un acide, et s'il y a polysulfure il y aura dépôt de soufre et dégag.t de HS.

$AzH^4S^2 + HCl = AzH^4Cl + HS + S$. Si le sulfhydrate est pur il y aura simpl.t dégagement de HS. En effet $\left.\begin{matrix}AzH^4\\H\end{matrix}\right\}S^2 + \left.Cl\right\} = \left.\begin{matrix}AzH^4\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S^2$.

La dissolution de gaz AzH^3 dans l'eau est un hydrate d'oxyde d'ammonium $\left.\begin{matrix}AzH^4\\H\end{matrix}\right\}O^2$; c'est entre ce corps et $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S^2$ qu'a lieu la double décomposition que voici $\left.\begin{matrix}AzH^4\\H\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S^2 = \left.\begin{matrix}AzH^4\\H\end{matrix}\right\}S^2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O^2$.

Un sulfure ammonique pur ne renferme pas de sel fixe et se volatilise sans résidu quand on chauffe la dissolution sur une lame de platine. Il ne doit pas non plus contenir d'ammoniaque incomplet.t sulfhydratée, ce qui arrive quand la saturation de l'ammoniaque n'est pas complète. On reconnaît qu'un sulfure ammonique contient de l'ammoniaque libre s'il donne un préc.té (hydrate de magnésie) avec les sels de magnésie. En effet l'ammoniaque incomplet.t saturée par HS peut être considérée comme un mélange d'un certain nombre de fois $\left.\begin{matrix}AzH^4\\H\end{matrix}\right\}S^2$ plus une fois $\left.\begin{matrix}AzH^4\\H\end{matrix}\right\}O^2$ lequel réagit sur le sel soluble de magnésie et le préc.te à l'état de $\left.\begin{matrix}Mg\\H\end{matrix}\right\}O^2$. Car $\left.\begin{matrix}AzH^4\\H\end{matrix}\right\}S^2$ pur ne donne pas trace de préc.té avec les sels de magnésie, le sulfure magnésien étant soluble.

On peut encore obtenir le sulfure ammonique en chauffant ensemble de la chaux du AzH^4Cl et du soufre. La chaux et le soufre forment ensemble de l'hyposulfite de chaux et du sulfure tricalcique.

$3(CaO.HO) + S^8 = 2(CaS^3) + S^2O^2CaO + 3HO.$

Ce trisulfure calcique réagissant ensuite sur AzH^4Cl, il y a formation de $CaCl$ et de AzH^4S^3 qui distille. On voit donc qu'on obtient par ce procédé un sulfure ammonique contenant un grand excès de soufre et qui par suite donnera une coloration jaune très foncée par dissolution dans l'eau. $AzH^4Cl + CaS^3 = AzH^4S^3 + CaCl.$

Réactions de HS

1°. L'hydrogène sulfuré précipite certaines dissolutions métalliques à l'état de sulfures. Les sels solubles de cuivre p. ex. donnent un précipité noir.

$SO^3CuO + HS = HO.SO^3 + CuS.$ $\left.\begin{matrix}S^2O^4\\Cu^2\end{matrix}\right\}O^4 = \left.\begin{matrix}S^2O^4\\H^2\end{matrix}\right\}O^4$ et la liqueur devient acide. $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S^2 \quad \left.\begin{matrix}Cu\\Cu\end{matrix}\right\}S^2$

De même pour les sels d'antimoine précipité de sulfure rouge et production de liqueur acide $Sb^2Cl^3 + H^3S^3 = Sb^2S^3 + H^3Cl^3$. $\left.\begin{matrix}Sb^2\\Sb^2\end{matrix}\right\}Cl^6 + \left.\begin{matrix}H^3\\H^3\end{matrix}\right\}S^6 = \left.\begin{matrix}H^3\\H^3\end{matrix}\right\}Cl^6 + \left.\begin{matrix}Sb^2\\Sb^2\end{matrix}\right\}S^6$

2. Il ne donne pas de précipité avec d'autres, tels que les sels de fer, de zinc.

3. Avec les sels ferriques il donne un précipité de soufre, le sel ferrique est réduit à l'état de sel ferreux et la liqueur devient acide.

$Fe^2O^3 3SO^3 + HS = Fe^2O^2 2SO^3 + SO^3HO + S.$

Ce dépôt de soufre sert à reconnaître la présence de sel ferrique dans une solution de sel ferreux.

Mais il n'en est pas de même pour tous les sels se rapportant à la



formule générale $M^2O^3, 3SO^3$. Ainsi les sels d'alumine, de sesquioxyde de chrome ne donnent pas de dépôt de soufre avec HS, les oxydes de chrome et d'alumine n'étant pas réductibles à un degré d'oxydation inférieur, HS ne peut agir comme réducteur. Pour acquérir de l'équation rationnelle de la réaction de HS sur $Fe^2O^3, 3SO^3$ un mot d'abord sur l'atomicité du fer. Voici comment raisonne M. Kekulé à ce sujet: Le fer dans la pyrite FeS^2 peut être considéré comme tétratomique, S^2 remplaçant 4H, et si dans l'oxyde ferreux Fe^{IV} il ne paraît que diatomique, c'est que ses affinités ne sont satisfaites qu'à demi, autrement dit 1 de O ne saturerait pas 1 de Fe dans l'oxyde ferreux et pour qu'il y ait saturation, un second O serait nécessaire.
La tétratomicité du ferrosum étant admise, on peut considérer l'atome ferricum comme résultant de la soudure de 2 atomes ferrosum, 2 atomes qui en se soudant ont échangé une affinité: 2 atomes tétratomiques de ferrosum ont donc par leur soudure perdu 2 affinités, reste 6 affinités à satisfaire; le ferricum est donc hexatomique et on l'écrit Fe^{VI}; tant que les 2 atomes de fer restent soudés ils conservent leur puissance de combinaison = 6 unités. Ils la conservent dans tous les composés ferriques et lorsqu'ils se séparent de nouveau la combin. ferrique est détruite par cela même. $3\left.\begin{matrix}\overset{VI}{Fe^2}\\ S^2O^{4''}\end{matrix}\right\}O^{12} + \left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}S^2 = 2\left.\begin{matrix}2\overset{''}{Fe}\\ S^2O^4\end{matrix}\right\}O^8 + S^2 + \left.\begin{matrix}H^2\\ S^2O^4\end{matrix}\right\}O^4$

Réactions du Sulfure ammonique.

1° $\left.\begin{matrix}AzH^4\\H\end{matrix}\right\}S^2$ ppte les mêmes dissolutions salines que HS

2. Il ppte de plus certaines dissolutions qui ne sont pas pptés par HS, les sels ferreux, les sels de zinc $ZnO.SO^3 + \left.\begin{matrix}AzH^4\\H\end{matrix}\right\}S^2 = AzH^4O.SO^3 + \left.\begin{matrix}Zn\\H\end{matrix}\right\}S^2 = ZnS + HS$

ou $\left.\begin{matrix}Zn^2\\S^2O^4\end{matrix}\right\}O^4 + \left.\begin{matrix}2AzH^4\\H^2\end{matrix}\right\}S^4 = \left.\begin{matrix}2AzH^4\\S^2O^4\end{matrix}\right\}O^4 + \left.\begin{matrix}2Zn\\2H\end{matrix}\right\}S^4.$

Les sels ferriques donnent un ppté de sulfure ferreux avec dépôt de soufre

$3SO^3Fe^2O^3 + 3\left(\left.\begin{matrix}AzH^4\\H\end{matrix}\right\}S^2\right)$ ou $3(AzH^4S.HS) = 3HS + 3(SO^3AzH^4O) + Fe^2S^2 + S.$

3 Parmi les dissolutions que ppte $\left.\begin{matrix}AzH^4\\H\end{matrix}\right\}S^2$ de même que HS, il en est dont le ppté se dissout dans un excès de AzH^4S, d'autres qui y sont insolubles.

Parmi celles dans lesquelles le ppté se redissout, nous citerons les solutions d'antimoine $Sb^2Cl^3 + 3(AzH^4S) = Sb^2S^3 + 3AzH^4Cl$ lequel $Sb^2S^3 + 3AzH^4S =$
$= Sb^2S^3.3AzH^4S$ sulfantimoniate d'ammoniaque soluble

$$\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}Sb^2\\Cl^3\end{matrix}\right\}\left.\begin{matrix}3AzH^4\\3AzH^4\end{matrix}\right\}S^6\\ \left.\begin{matrix}Sb^2\\Cl^3\end{matrix}\right\}\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}Sb^2\\Sb^2\end{matrix}\right\}S^6 + \left.\begin{matrix}(AzH^4)^3\\(AzH^4)^3\end{matrix}\right\}S^6 = \left(\left.\begin{matrix}Sb^2\\3AzH^4\end{matrix}\right\}S^6\right)^2 + 2\left(\begin{matrix}(AzH^4)^3\\Cl^3\end{matrix}\right)$$

avec le sulfhydrate de sulfure ammonique la réaction devient

$$\left.\begin{matrix}Sb^2\\Cl^3\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}3AzH^4\\H^3\end{matrix}\right\}S^6 = \left.\begin{matrix}Sb^2\\H^3\end{matrix}\right\}S^6 \text{ ou } (3HS + Sb^2S^3) + \left.\begin{matrix}3AzH^4\\Cl^3\end{matrix}\right\}$$

et $\left.\begin{matrix}Sb^2\\H^3\end{matrix}\right\}S^6 + \left.\begin{matrix}3AzH^4\\H^3\end{matrix}\right\}S^6 = \left.\begin{matrix}H^3\\H^3\end{matrix}\right\}S^6 + \left.\begin{matrix}3AzH^4\\Sb^2\end{matrix}\right\}S^6$

4 Il précipite des dissolutions que HS ne ppte pas, mais dont les métaux sont pptés à l'état d'oxyde par AzH^4S, ces métaux ne pouvant dans ces conditions exister à l'état de sulfures. Ex. Sels d'~~antimoine~~ d'Alumine.

$Al^2O^3,3SO^3 + 6HO + 3AzH^4S.HS = 3HS + 3HS + 3(AzH^4O.SO^3) + Al^2O^3 3HO.$

$$\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}Al^2\\3SO^3\end{matrix}\right\}O^6\\ \left.\begin{matrix}H^3\\H^3\end{matrix}\right\}O^6\\ \left.\begin{matrix}3AzH^4\\H^3\end{matrix}\right\}S^6\end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}Al^2\\3SO^3\end{matrix}\right\}O^6\\ \left.\begin{matrix}H^3\\3AzH^4\end{matrix}\right\}O^6\\ \left.\begin{matrix}H^3\\H^3\end{matrix}\right\}S^6\end{matrix}\right\} = \begin{matrix}\left.\begin{matrix}Al^2\\H^3\end{matrix}\right\}O^6\\ \left.\begin{matrix}3SO^3\\3AzH^4\end{matrix}\right\}O^6,\end{matrix}$$

Le Sulfure de mercure peut être soluble par addit. de KO.

Le HgS est insol. dans NO^3 et cependant il y a dégagt de NO^4 car il y a transformation à la faveur d'un sulfure mercureux.

$NO^5 Hg^2O + SH = SHg^2 + SHg + Hg$ qui donne du nitrate mercurique

Le Sulfure Stanneux pecte avec HS, SnS ppté brun
$Cl Sn + HS = SnS$ qui avec AmS peut se dissoudre à la longue, et si on y ajoute 1 acide = 1 ppté de couleur jaune ; car il y a du $S + SnS^2$

$AmS^x + Sn = AmS^2 . SnS^2 + HCl = AmCl, SH, SnS^2, S$

Le Sulfate de Zn $+ SAmO = ZnS + SO^3AmO$
$SO^3 Al^2O^3 + SAm = SO^3AmO + SH + Al^2O^3$
Quand à 1 sel. ferrique on ajoute AmS = sel ferrique, mais c'est $S + feS$ qui se ppte ; et si AmS uni par ce cas feS se dissout.

$SO^3 fe^2O^3 + 3 AmS = SO^3AmO + f^2S^3 + f^2S^2 + S$
Il y a 1 sulfure, celui d'Uran qui donne 1 oxysulfure (Peligot)
$3 SO^3 Ur^2O^3 + AmS = Ur^2O^2S + AmO . SO^3$

Le Sulfure de Na ppte la Magnésie et la Chaux qui se décomposent.
$MgS + HO$.

On peut employer le carbonate d'AmO + CaO sec.
Il faut refroidir le flacon où se condense le gaz.

D'après Fresenius :

13	Cl Am	pr. empêcher l'écrasement avec le CaCl
7	SO^3 AmO	
20	CaO HO	
16	HO	

Ammoniaque

Est un ~~corps~~ réactif non plus générique ou de groupement comme HS et AzH^4S mais spécifique, il en est de même du carbonate ammonique.

Ainsi il pp^te les sels de cuivre (en redissolvant le cuivre avec coloration bleue quand on emploie un excès de réactif) il pp^te les sels de fer ~~zinc~~, le pp^té d'hydrate de zinc formé dans les sels de zinc est soluble dans un excès d'AzH^3 (zincate d'ammoniaque) ce pp^té reparaît par l'action d'un acide, si toutefois on a soin de n'ajouter l'acide qu'avec précaution et juste en proportion nécessaire pour saturer l'excès d'ammoniaque, car si on ajoutait trop d'acide, celui-ci à son tour dissoudrait l'hydrate de zinc.

L'ammoniaque se prépare industriellement en portant les eaux de lavage dans lesquelles on a fait passer le gaz d'éclairage. Dans les laboratoires on le prépare en décomposant, à l'aide de la chaleur le chlorure ammonique par la chaux hydratée. Le gaz AzH^3 vient se rendre dans un 1er flacon de Woolf contenant de l'eau de chaux, pour décomposer le AzH^4Cl qui peut passer à la distillation à un certain moment de la réaction.

$$CaO.HO + AzH^4Cl = CaCl + AzH^4O.$$

La chaux employée peut être plus ou moins carbonatée par son exposition à l'air; dans la réaction CO^2CaO réagit sur AzH^4Cl et donne lieu à du CO^2AzH^4O qui passe à la distillation en même temps que AzH^4O; ce CO^2AzH^4O est également décomposé par l'eau de chaux avec dégag^t de AzH^4O et pp^tation de CO^2CaO. L'ammoniaque vient se dissoudre dans une série de flacons de Woolf qu'on refroidit continuellement, on change de vases quand

l'ammoniaque se dégage abondamment sur le dernier flacon. Les derniers flacons qui ne sont pas saturés sont alors mis à la place de ceux qui ont le degré voulu et remplacés eux-mêmes par de nouveaux flacons contenant à peu près le quart de leur volume d'eau distillée. Enfin lorsqu'il ne se dégage plus rien dans le vase en fonte qui sert de cornue, on ramène par mélange les différentes solutions au degré voulu.

Essai de l'Ammoniaque. Une ammoniaque pure ne doit pas se colorer par addition des acides, ce qui implique l'absence de produits hydrocarbonés. Evaporée à une temp. modérée dans un creuset en platine, elle ne doit pas laisser de résidu. Par addition d'une solution étendue de BaCl, elle ne doit pas précipiter, ce qui indique l'absence de CO^2AzH^4O. De plus par addition de NO^5HO jusqu'à réaction franchement acide, elle ne doit pas donner de précipité par addition de NO^5AgO; absence de AzH^4Cl. Dans cette réaction il est indispensable de saturer l'ammoniaque par un réactif redissout le précipité de AgCl formé par l'action de AzH^4Cl sur NO^5AgO. Saturée par un acide le sel formé doit être inodore (sans odeur empyreumatique)

L'ammoniaque se produit artif^t. par la réaction de H sur AzO à la chaleur rouge, on fait arriver simult^t. dans un tube en porcelaine chauffé au rouge du gaz H produit par la dissolution du zinc dans SO^3HO et du gaz AzO^2 produit par l'action de NO^5HO sur de la limaille de cuivre

$$AzO^2 + H^5 = AzH^3 + 2HO.$$

AmO se produit par action de fe sur $NO^5 + HO$ et CuO

$fe^2 + 3\,NO^4O = 3\,NO^? \; fe^2O^3 +$

$fe + HO$ et $H^3H^? + NO^?$

De même $fe + SO^3 HO$ $= \begin{pmatrix} NH^3 HO \\ NO^5 \end{pmatrix}$ ou $\begin{pmatrix} NH^3 HO \\ SO^3 \end{pmatrix}$

$fe + NO^4 O$

Si on prend du nitrate de CuO + fe = O + NO^3 qui se décompose

$NO^5 CuO$ et $NO^5 + fe = feO + NO^4 + H^3$

fe

Le bioxyde d'azote et H passant sur de la mousse de platine il se forme AmO.

L'AmO sert à précipiter les bases (fer, cuivre)

1) $SO^3 CuO + AmO = SO^3 AmO + CuO$ ↓

2) $SO^3 Fe^2O^3 + 3AmO = 3SO^3 AmO + Fe^2O^3$ ↓

1) $\left.\begin{matrix} S^2O^4 \\ Cu'' \end{matrix}\right\} O^4 + \left.\begin{matrix} AzH^4 \\ AzH^4 \end{matrix}\right\} O^4 = \left.\begin{matrix} S^2O^4 \\ 2AzH^4 \end{matrix}\right\} O^4 + Cu''O^2$

2) $\left.\begin{matrix} S^2O^4 \\ Fe'' \end{matrix}\right\} O^4 +$

Ces formules s'appuient sur l'existence de l'Ammonium.

En effet Amalgame de Na + AmCl = l'éponge d'ammonium + Hg.
+ la pile

En Allemagne à Paris (à Bondy) (2.500 kg par jour) on fait le carbonate d'AmO avec les urines putréfiées.

On le retire aussi des usines à gaz. La houille contient en effet de

C	H	O	N	Cendres
75	5	9	0.4	9.6

Réactions de l'Ammoniaque.

Sels mercuriques. Ppté blanc de composition particulière
$\left.\begin{matrix}Cl\,Hg\\Cl\,Hg\end{matrix}\right\}^{2} + Az H^4 O = Az H^2 Hg \cdot Hg Cl$ ppté bl. + HCl.

Sels de plomb. Ppté blanc de PbO

Sels de bismuth. Même réaction.

$3(NO^5) Bi^2 O^3 + 3(Az H^4 O) = 3 HO . Bi^2 O^3 + 3(NO^5 Az H^4 O)$.

Le ppté de $Bi^2 O^3, 3 HO$ est insoluble dans un excès d'$Az H^4 O$ comme $PbO . HO$.

Sels de cuivre. Ppté bleu grisâtre de $CuO\,HO$ soluble dans un excès d'$Az H^4 O$ donnant une liqueur bleue céleste.

Sels d'Alumine. Ppté gélatineux d'$Al^2 O^3, 3 HO$, insoluble dans un excès de réactif.

Carbonate ammonique.

Il se prépare industriellement par diff. procédés.

1° A Bouxwiller on calcine dans une grande cornue en fonte les os et autres produits organiques, le carbonate ammonique résultant de la décomp. de la molécule organique vient se condenser dans le récipient.

2. Les urines renferment de l'urée que la putréfaction transforme en son isomère le $CO^2 Az H^4 O$. Après un mois de fermentation des urines en présence de la chaux la transformation est terminée, on les soumet ensuite à l'action de la chaleur. On se sert de 2 cylindres, le 1er d'une contenance de 150 hectolitres, le 2d d'une contenance de 100 hect. Les 2 cylindres renferment de l'urine putréfiée, le 1er reçoit seul l'action directe de la chaleur, les vapeurs qui s'en dégagent,

chargés de carbonate ammonique viennent se condenser dans le 2d cylindre; cette condensation détermine l'élévation de la temp. de ce liquide, il arrive un moment où cette temp. est assez élevée pour déterminer la distillation du carb. ammonique. Ce carbonate, après lavage dans un flacon de Woolf de 100 hect. vient se condenser à l'état de sulfate ammonique dans de l'acide sulfurique étendu. Ce sulfate est décomposé ultérieurement par $CaO.HO$ ou CO^2CaO.

Réactions du Carbonate d'Ammoniaque.

Sels de plomb. Ppté blanc de $PbO.CO^2$.

$$NO^5PbO + CO^2AzH^4O = CO^2PbO + AzH^4O.NO^5$$

$$\left.\begin{matrix}C^2O^2\\ 2AzH^4\end{matrix}\right\}O^4 + \left.\begin{matrix}2NO^4\\ Pb''\end{matrix}\right\}O^4 = \left.\begin{matrix}C^2O^2\\ Pb''\end{matrix}\right\}O^4 + \left.\begin{matrix}2NO^4\\ 2AzH^4\end{matrix}\right\}O^4$$

Sels de cuivre: Ppté bleu de $CuO.HO$ avec dégagt de CO^2. Un excès de AzH^4OCO^2 redissout le ppté en donnant une liqueur bleu foncé.

Sels ferriques. Ppté rouge brique de carbonate ferrique.

$$Fe^2O^3,3SO^3 + 3(CO^2.AzH^4O) = Fe^2O^3,3CO^2 + 3(SO^3AzH^4O) \text{ ou}$$

$$\left.\begin{matrix}3S^2O^4\\ Fe^{VI}\end{matrix}\right\}O^{12} + \left.\begin{matrix}3C^2O^2\\ 6AzH^4\end{matrix}\right\}O^{12} = \left.\begin{matrix}3S^2O^4\\ 6AzH^4\end{matrix}\right\}O^{12} \text{ ou } 3\left(\left.\begin{matrix}S^2O^4\\ 2AzH^4\end{matrix}\right\}O^4\right) + \left.\begin{matrix}3C^2O^2\\ Fe^{VI}\end{matrix}\right\}O^{12} =$$

= sel qui se décompose peu à peu avec dégagt. de CO^2.

Réaction ~~des~~ sur les sels d'alumine.

$$Al^2O^3,3SO^3 + 3HO + AzH^4O.CO^2 = 3(AzH^4O.SO^3) + Al^2O^3,3HO + 3CO^2\uparrow$$

La Strontiane, la Chaux, la Baryte sont pptées.

Un sel de Cobalt ppté rose
" " " Nickel " vert pâle avec 1 excès il se dissout et donne 1 solution bleue claire.

Il doit se volatiliser, avec 1 sel d'Argent pas de ppté. ou s'il y a ppté il doit se redissoudre

un sel de BaO = ppté sol. dans NO^5HO.

La calcination se fait sur des aires planes ou dans des fours, donc il reste un peu de C.

1) Donc on lessive ou gelle et on a la potasse perlasse qui est très-impure.

2) La pot. gravelée = T. KO incinérée.

3) La potasse silicatée décomposée donne aussi du carbonate. (C'est du feldspath).

$SiO^3 Al^2O^3 KO$ / $Cl Ca$ / $CO^2 CaO$ / $CaO.HO$ (fondant ←) $= \frac{SiO^3 \; SiO^3 CaO . Al^2O^3 CaO}{KO.CO^2}$

4) De la Vap. sur KCl = HCl + KO.
c'est ainsi qu'on le prépare à Bouxwiller

$SO^3 KO + CO^2 CaO + C = SO^3 KO + CO^2 KO$ mêlés également $+ KS$

A Dieuse on le prépare au rouge

$SO^3 KO + CO^2 CaO + C = CO^2 KO + SO^3 CaO$
qui est à décomposer les extraites.

Les Salins de Betteraves fournissent beaucoup de carbonates.

En 1867 Chevreul est revenu au suint de Mouton

~~87~~ $CO^2 KO$. 6 KCl 10 KO ...

Tous ces carb. sont impurs.

Potasse du Commerce.

Les produits principaux de l'incinération des végétaux sont du CO^2KO, du CO^2NaO, de plus une certaine quantité de silice, d'alumine, du chlorure, du sulfate et du phosphate de potasse. Le mélange de tous ces minerais et d'une proportion plus ou moins forte de charbon provenant de l'incinération incomplète constitue la potasse ordinaire.

La potasse perlasse est le résultat de l'action de la chaleur sur la potasse brute, dans de grands fours, action qui a pour résultat l'hydratation et le départ à l'état de CO et de CO^2 de tout le charbon interposé. Cette potasse contient donc toutes les impuretés de la potasse brute moins le charbon.

Préparation du CO^2KO pur.

1. Pour préparer du CO^2KO pur, on commence par dissoudre le produit brut du commerce dans la plus petite quantité d'eau possible, qui ne dissout que le CO^2KO et laisse à l'état insoluble presque la totalité du CO^2NaO et du KCl. La solution retient cependant un peu de KCl, des sels de soude, du silicate de potasse etc.

On transforme la solution à l'état de $KOHO$ par ébullition avec de la chaux éteinte pour se débarrasser des sels étrangers. Pour reconnaître le moment où tout le $KOCO$ a passé à l'état de $KO.HO$ on filtre une petite portion de liquide et on traite par l'eau de chaux qui donne un ppté de CO^2CaO en présence de CO^2KO.

De cette manière on transforme en $KOHO$ et en $NaOHO$ le CO^2KO et le CO^2NaO avec pptation de CO^2CaO. De même SiO^3KO donne du silicate de chaux insoluble plus $KOHO$. Le PhO^5KO donne du $PhO^5 3CaO$ insoluble plus $KO.HO$. Le KCl reste non décomposé dans la liqueur. Le $KO.SO^3$ devient aussi de-

24 bis

du $KO.HO$, précipitation de la $CaO.SO^3$. On laisse déposer, on décante la solution claire, on évapore, puis on fait fondre le $KO.HO$. On obtient ainsi un produit contenant du KCl en notable proportion, ainsi que des phosphates et du silicate de potasse, car une ébullition prolongée, surtout si les liqueurs sont un peu concentrées, peut produire en partie du moins une double décomposition inverse de la précédente, en vertu de laquelle il se formera de nouveau de la chaux hydratée et des sels de potasse. Après refroidissement on traite le produit de la fusion par de l'alcool qui ne dissout que $KO.HO$, on décante la liqueur claire et on évapore à siccité dans une bassine d'argent, on coule sur des plaques métalliques et le produit est mis dans des flacons bien bouchés. Si on voulait obtenir du $KO.CO^2$ pur avec ce $KO.HO$ il suffirait de faire passer un courant de CO^2 dans la solution alcoolique décantée, le CO^2KO insoluble dans l'alcool se précipiterait à mesure de sa formation.

2. Mais c'est surtout au moyen de la crème de tartre (bitartrate de potasse) qu'on prépare le $KO.CO^2$ pur. La crème de tartre du commerce contient du tartrate de chaux; pour l'en débarrasser on la pulvérise grossièrement et on la met sur un entonnoir et on y verse de l'acide HCl dilué au 1/10 – HCl décompose le bitartrate de chaux, formation de $CaCl$ et mise en liberté d'acide tartrique très soluble en comparaison de la crème de tartre. On lave jusqu'à ce que le liquide qui passe ne donne plus de précipité avec l'oxalate de potasse. D'autre part on emploie du nitre dans cette opération. Pour le purifier des chlorures et sulfates qu'il contient, on le dissout dans

Réaction : $\overline{T}$ KO.HO
$NO^5.KO$ } = $CO^2.KO$

il faut fortᵗ chauffer, sans quoi il reste du Nitrite de KO.
Il peut aussi se former du cyanure ou du cyanate de KO.
S'il y a un excès de NO^5KO = KO caustique.

le moins d'eau possible, on passe à travers une toile et on agite la solution avec une baguette ou un petit balai, pour troubler la cristallisation de manière à éviter la formation de gros cristaux et n'obtenir que du nitre en farine comme on l'appelle dans le commerce; on met cette farine sur un entonnoir et on la lave avec de l'eau distillée qui entraîne, avec une petite quantité de nitre, les sulfates et les chlorures. On peut employer avantageusement à cet effet une solution saturée de nitre qui ne dissoudra rien de ce sel mais entraînera les sulfates et les chlorures.

En calcinant la crème de tartre purifiée, on obtient un résidu charbonneux, le flux noir des chimistes, formé de CO^2KO et de charbon; le carbone de l'acide tartrique n'ayant pas rencontré une suffisante quantité d'oxyg. pour se transformer en CO^2. C'est pour donner l'O. nécessaire qu'on ajoute du nitrate de potasse, ce qui donne en même temps plus de produit, la potasse du NO^5KO se transformant aussi en CO^2KO, seulement comme cette réduction du nitre par le charbon donne nécessairement lieu à de l'Azote libre, ce dernier à l'état naissant se fixe sur du C, forme C^2Az; le cyanogène se trouvant dans un milieu si riche en O, deviendra CyO lequel se combinant à la potasse formera du $CyO.KO$. Quand le creuset dans lequel on a opéré la calcination commence à se refroidir, mais est néanmoins encore à une temp. élevée, on y projette de l'eau par petites portions, cette eau décompose le cyanate de potasse avec dégagt. d'AzH^3 $C^2AzO.KO + HO^3 = AzH^3 + CO^2 + CO^2KO$.

Le produit de la calcination ainsi traité et lessivé donne du CO^2KO pur, si on a employé les sels purifiés comme nous l'avons dit plus haut.

Un CO^2KO pur ne doit pas après addition de NO^5HO jusqu'à ~~réaction~~ acide

donner de ppté avec BaCl (ppté indiquant la présence de sulfates) ni avec AgO. NO⁵ (présence de chlorures)

Réactions Le carbonate potassique est un réactif spécifique qui caractérise un nombre de dissolutions métalliques, par les couleurs des pptés différents auxquels il donne naissance, mais il sert de plus à distinguer tout un groupe de métaux (Ba. Sr. Ca. Mg) avec lesquels il forme des carbonates insolubles. Il est donc aussi réactif de groupement.

Impuretés de la Potasse Caustique.

Nous avons vu plus haut que le KO HO préparé avec la potasse du commerce peut contenir de la silice, de l'alumine, des chlorures, sulfates et phosphates. Pour y reconnaître la silice on traite la liqueur par HCl ou NO^5HO jusqu'à réaction acide, on évapore à sec, la silice qui se trouvait en solution dans l'acide devient insoluble par la calcination, on reprend par l'eau qui ne dissout pas la silice.

L'Alumine se reconnait par addition d'AzH^4Cl qui avec KO HO donne AzH^4O qui ppté l'alumine à l'état de $Al^2O^3 3HO$ si toutefois on a ajouté assez d'AmCl pour transformer en KCl toute la potasse caustique, car de la potasse libre redissoudrait l'hydrate d'alumine ppté par AzH^4O. On peut encore reconnaître l'alumine en saturant exactement la potasse par HCl puis on ajoute du AmS.HS qui dans une liqueur neutre donne un ppté d'$Al^2O^3 3HO$. Quant aux chlorures, on neutralise exactement avec NO^5HO puis on ajoute du NO^5AgO qui donne dans le cas de KCl un ppté d'AgCl.

Les phosphates sont décelés par le Molybdate d'Am O
On chauffe le molybdate + HO puis on ajoute $KO.CO^2$
addition de NO^5 = coloration jaune

La Silice, l'Alumine s'y trouvent si KO est en excès.

SiO^3KO } La Silice se décèle par HCl = SiO^3 gélat.
Al^2O^3KO } L'Alumine " " AmCl ou d'acide } = préc. Al^2O^3
CO^2KO

Sert à précipiter les oxydes, comme réactif par voie sèche (Minerais / Silicates)

$$MO.\ SiO^3$$
$$KO.\ CO^2$$

Prép. de la Potasse caustique. 1) $CO^2KO + CaO.HO + HO$
1. 8. 10.

Si CO^2CaO en excès + $KO.HO$ = $CaO.HO + KO.CO^2$
Donc on tourne dans 1 cercle vicieux.

On essaye d'abord avec HCl, puis avec l'eau de Chaux qui ne doit plus précipiter.

La Chaux du commerce n'est pas pure, il faut prendre le marbre calciné.

La KO.HO dissout le Silicate de Plomb du verre donc il faut l'éprouver par HS. qui noircit.

2) Sulfate de KO + BaO.HO caustique
un excès de BaO ne nuit pas, car il se carbonate, et l'alcool ne dissout ni $KOCO^2$, ni $BaO.CO^2$, ni BaO.

Si $CuO.SO^3$ est bouillant ou à avec $KO.HO$ = CuO noir
et non rouge

Le SiO^3BaO + $KO.HO$ fondus = $BaO.HO$, que avec HCl
= 1 dépôt de silice + KCl.

Le $PbO.SO^3$ + $KO.HO$ = Plombate de KO

Pour reconnaître la présence d'un sulfate, on acidifie légt la liqueur avec AzO^5HO ou HCl et on ajoute du nitrate ou du chlorure barytique pour pptéer l'état de $BaO.SO^3$ le sulfate soluble.

Présence de phosphates solubles. Si NO^5AgO pourrait donner de bonnes indications (ppté jaune de PO^5AgO) mais le molybdate ammonique est un réactif bien plus sensible quand on a affaire à des traces de phosphate. A la potasse additionnée de NO^5HO jusqu'à réaction acide on ajoute un peu de molybdate d'ammoniaque et on soumet à l'ébullition. Il se forme en cas de présence de phosphate soluble un ppté jaune ou du moins une coloration jaune s'il n'y a que des traces.

Réactions. La potasse caustique est un réactif précieux qui donne avec les dissolutions métalliques des réactions très nettes et très caractéristiques.

Sels de Cuivre: ppté bleu sale de $CuO.HO$ insoluble dans un excès.

" d'Alumine: ppté blanc d'$Al^2O^3.3HO$ soluble dans un excès de $KO.HO$ (aluminate potassique.

" de Zinc. ppté blanc de $ZnO.HO$ soluble aussi dans un excès de réactif (zincate potassique)

Voici les réactions.
$$\left.\begin{array}{l} 3\,SO^3.Al^2O^3 + 3(KO.HO) = 3(SO^3KO) + Al^2O^3.3HO \\ Al^2O^3.3HO + 3(KO.HO) = Al^2O^3.3KO + 6\,HO \end{array}\right\}$$

$$\left.\begin{array}{l} SO^3.ZnO + KO.HO = SO^3KO + ZnO.HO, \\ ZnO.HO + KO.HO = ZnO.KO + HO.HO. \end{array}\right\}$$

Pour distinguer entre elles ces 2 solutions, on traitera par HS qui ne donne pas de réaction avec l'alumine, mais un ppté blanc de ZnS avec le zinc.

Sels de sesquioxyde de Chrôme: Ppté de $Cr^2O^3 3HO$ soluble comme $Al^2O^3.3HO$ dans un excès de réactif et à froid.

Pour distinguer une solution de chromate d'une solution d'aluminate on la soumettra à l'ébullition. L'aluminate résistera, le chromate sera décomposé en ses éléments $KO.HO$ et $Cr^2O^3.3HO$ qui sera ppté.

La potasse dissout de plus certains composés insolubles dans les acides tels que SiO^3 et les silicates métalliques (de plomb, de baryte, de chaux etc) certains phosphates (d'argent p. ex.) le bleu de Prusse. Cette dissolution se fait qqf. à froid, toujours à l'ébullition.

Voici les formules typiques ~~ou plutôt atomiques~~ des réactions de la potasse sur les sels de zinc et d'alumine

$$\left.\begin{matrix}(S^2O^4)''\\Zn''\end{matrix}\right\}O^4 \quad \left.\begin{matrix}K^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^4 = \left.\begin{matrix}(S^2O^4)''\\K^2\end{matrix}\right\}O^4 \quad \left.\begin{matrix}Zn''\\H^2\end{matrix}\right\}O^4 \text{ et } \left.\begin{matrix}Zn''\\H^2\end{matrix}\right\}O^4 \quad \left.\begin{matrix}K^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^4 = \left.\begin{matrix}Zn''\\K^2\end{matrix}\right\}O^4 \quad \left.\begin{matrix}H^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^4$$

$$\left.\begin{matrix}3(S^2O^4)''\\2Al'''\end{matrix}\right\}O^{12} \quad \left.\begin{matrix}K^6\\H^6\end{matrix}\right\}O^{12} = \left.\begin{matrix}3(S^2O^4)''\\K^6\end{matrix}\right\}O^{12} \quad \left.\begin{matrix}2Al'''\\H^6\end{matrix}\right\}O^{12} \text{ et } \left.\begin{matrix}2Al'''\\H^6\end{matrix}\right\}O^{12} \quad \left.\begin{matrix}K^6\\H^6\end{matrix}\right\}O^{12} = \left.\begin{matrix}2Al'''\\K^6\end{matrix}\right\}O^{12} \quad \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O^{12}$$

<u>Bicarbonate de Potasse.</u> On fait passer un courant de CO^2 obtenu par la réaction de HCl sur CO^2CaO, préalablement lavé dans l'eau, dans une dissolution de CO^2KO pur.

On peut aussi partir du produit brut de la calcination de la crème de tartre seule, que l'on soumet tel quel à un courant de CO^2.

La masse s'échauffe considérablement par l'absorption de CO^2. Quand la réaction est terminée, on reprend par de l'eau, on filtre et on évapore à

Le Sublimé avec le bicarb. de KO donne ~~—~~

$$ClHg + \frac{CO^2}{CO^2}KO = HgO + nCl$$

Le C. de S. en Inde, Pérou. Chili le sol en renferme ainsi le natron. On pense qu'elle provient de l'infiltration de l'eau de Mer. $ClNa + CO^2CaO$ (Bertholet)

Les Plantes marines donnent les Soudes brutes, c.à.d. des sulfate, Chlorure, Iodure et un peu de carbonate

une douce chaleur (40 à 50°) pour faire cristalliser le bicarbonate.
Un bicarbonate de potasse pur de carbonate neutre ne doit pas donner de précipité jaune, ni même de louche très prononcé avec HgCl (sublimé), il ne doit pas donner de précipité, tout au plus un léger louche avec les sels solubles de magnésie.
Il sert à distinguer les sels de magnésie d'avec d'autres bases.

Carbonate de Soude.

Différentes méthodes ont été successivement proposées et mises en usage pour la préparation artificielle de la soude carbonatée. Nous allons succinctement les passer en revue.

1. On avait d'abord eu l'idée de mettre en présence du NaCl et de la chaux hydratée à la temp. ordinaire et d'exposer le mélange à l'action de l'air pendant un temps plus ou moins long en le répandant sur une grande surface pour faciliter l'accès de l'air. $NaCl + CaO.HO = NaO.HO + CaCl$.
La soude caustique formée par cette réaction absorbe CO^2 de l'air et devient CO^2NaO qui s'effleurit à la surface du mélange de chaux éteinte et de sel marin.

2. Plus tard on pensa profiter de la réaction du sulfate de soude sur l'acétate de plomb, réaction qui donne lieu à du sulfate de plomb insol. et de l'acétate de soude qui passe à la filtration et qui après évaporation donne par calcination du CO^2NaO et de la soude caustique. Mais ce procédé est trop dispendieux.

3 On proposa ensuite de traiter le NaCl par la litharge, formation de $NaO.HO$ et de PbCl, ce dernier ne reste pas à l'état de chlorure en présence d'un excès de litharge il s'y combine pour former un oxychlorure $PbCl.PbO$.

moins soluble que encore que HCl. En laissant ensuite la liqueur étendue au contact de l'air, la soude absorbe CO^2 et devient CO^2NaO.

4. On a proposé aussi de traiter $NaO.SO^3$ par du charbon pensant que cette réaction donnerait lieu à du $NaO.CO^2$ et du SO^2. Mais l'expérience n'a pas confirmé cette prévision. En effet en traitant SO^3NaO par du C presque toute la soude passe à l'état de NaS en éprouvant une réduction complète accompagné d'un dégag^t de CO^2. $SO^4Na + 2C = S.Na + C^2O^4$.

5. Puis pour transformer en soude le NaS résultat de l'action du charbon sur $NaO.SO^3$ on a conseillé d'ajouter de l'oxyde de fer au mélange de $NaO.SO^3$ et du C. $Fe^2O^3 + 3NaS = Fe^2S^2 + S + 3NaO$.

Mais cette réaction a donné de mauvais résultats dans la pratique; toutefois elle a conduit Leblanc à son ingénieux procédé que voici.

6. Partant de ce que d'une part $SO^3CaO + C$ donne CaS; de ce que de l'autre du SO^3NaO chauffé avec du CO^2CaO donne par double échange du $NaO.CO^2$ et SO^3CaO (car on avait aussi utilisé cette dernière réaction pour la soude artificielle, mais on avait reconnu que si le double échange avait lieu en l'absence de l'eau, il ne se produit pas en présence de ce milieu. en effet en traitant par de l'eau le produit de la calcination du sulfate de soude et du carbonate de chaux, on a provoqué un double échange inverse du 1er qui s'était produit sous l'influence de la chaleur, il s'était formé du $NaO.CO^2$ et du $CaO.SO^3$ qui en présence de l'eau réagissent l'un sur l'autre en formant CO^2CaO et $NaO.SO^3$). Leblanc combine les 2 réactions de la manière suivante:

$$NaCl + PbO + CO^2 = CO^2 . NaO + PbCl + 3PbO$$

$$SNa + HO + CO^2 = HS + CO^2 . NaO + SO^2 . NaO$$ (l'expérience ne réussit pas entièrement.)

Il y a en outre { CO^2NaO
SNa
S^2O^2NaO
SO^3NaO

Fer magnétique
" [illegible]
" [illegible]

M. Kopp prend SO^3NaO + Fe^2O^3 + C dans ce
$\quad 125 \qquad\quad 80 \qquad 55$

procédé le S du sulfate n'est pas perdu
complètement. Voici l'opération.

Après calcination la masse fondue est coulée dans des caisses de tôle et refroidie à l'abri de l'air. La masse refroidie est soumise à la délitation qui a pour but de la diviser. Il faut dans cette opération empêcher élévation de temp. car dans ce cas il se formerait de [à part] $SO^3NaO + Fe^2O^3$. La masse ainsi délitée est soumise à un courant de CO^2 humide, [illegible] lessivé, CO^2NaO se dissout, reste FeS qui est calciné, l'on régénère ainsi Fe^2O^3 en même temps que S devient SO^2 qui sert à former SHO^4.

Théorie. Par calcination on a $2(Fe^2O^3)+3NaOSO^3+16C = Fe^4Na^3S^3+14CO+2CO^2$
à l'air humide et chargé de CO^2 on a $Fe^4Na^3S^3+2O+2CO^2 = 2(NaOCO^2)+Fe^4NaS^3$
à demi est encore + altéré à l'air et donne un peu de $NaOCO^2$
100 p. soude ferrugineuse donnent par délitation 126 p. de poudre qui
donnent 46 p. $NaOCO^2$ + 80 p. Fe^4NaS^3

Il calcine un mélange de $NaO.SO^3$, de $CaO.CO^2$ et de charbon. Le sulfate sodique avec le carbonate calcique donne du carbonate sodique et du sulfate calcique, ce dernier est réduit par le charbon, donne de l'oxyde de carbone (qui en brûlant augmente la chaleur du four) et du sulfure de calcium. Ce dernier serait soluble dans l'eau comme $NaO.CO^2$ sur lequel il réagirait d'ailleurs en présence de l'eau ($CaS + NaO.CO^2$) = $NaS + CaO.CO^2$) mais en présence d'un excès de CO^2CaO il se transforme en oxysulfure de calcium insoluble, avec dégagt. de CO^2 ou plutôt de CO à cause de l'excès de charbon. ($CaS + CaO.CO^2 + C = C^2O^2 + CaS\,CaO$ insoluble)
La réaction complète peut donc se formuler.

$2(CaO.CO^2) + NaO.SO^3 + C^5 = \underline{CaS.CaO}\text{ insol} + C^6O^6 + NaO.CO^2$.

La soude préparée par ce procédé renferme le plus souvent un peu de sulfure en dissolution, de plus il se forme q.q.f. dans la réaction même de la soude caustique voir même un peu de SO^3NaO régénéré.

7 Dans ces derniers temps Mr Kopp a essayé de substituer l'oxyde de fer au $CaO.CO^2$ dans la réaction précédente.

$NaO.SO^3 + C^4 = NaS + C^4O^4$. — $3NaS + Fe^2O^3\,3HO = 3(NaO.HO) + Fe^2S^2 + S$.

Mr Kopp conseille de laisser le mélange après calcination pendant un temps suffisant dans des fours convenablt. disposés, de manière à lui faire subir le contact prolongé de l'air et à transformer en $NaO.CO^2$ toute la soude caustique. La soude ainsi préparée contient presque toujours des traces de NaS.

8. Une autre réaction peut encore conduire au carbonate de soude.
En traitant du $NaCl$ par du $\frac{AzH^4}{CO^2}$.O^4 en présence de l'eau et à froid

se produit par double échange du AzH^4Cl et du $NaOCO^2HO$. Voici comment on opère. On dissout 1 p. de NaCl dans 2 p. d'eau puis on y délaie 1 p. de bicarbonate ammonique. Bientôt le tout se prend en masse, le bicarb. sodique formé est en effet peu soluble, il cristallise en masse et reste imbibé de l'eau tenant en dissolution l'AzH^4Cl. On le dispose ainsi cristallisé sur un entonnoir, on le lave avec soin à l'eau distillée qui entraîne tout l'AzH^4Cl. Le produit sur l'entonnoir est calciné et il reste du CO^2NaO neutre.

Quant aux eaux mères et aux eaux de lavage elles renferment le sel ammoniac, du bicarb. de soude entraîné avec plus ou moins de bicarb. ammonique. Elles sont traitées par du CaCl qui ppte le bicarb. de soude, formation de bicarb. de chaux et de chlorure sodique. On sépare le tout avec le ppté et on calcine, le bicarb. de chaux en présence de $ClAzH^4$ donne du CaCl et du bicarb. ammonique qui passe à la distillation et peut servir à des opérations ultérieures. La quantité de bicarb. ammonique produite est équiv. à celle de $2CO^2.NaO.HO$ qui aurait été entraîné par les eaux de lavage.

9 Un autre procédé, dispendieux il est vrai, mais qui ne manque pas d'avenir en cette pratique consiste à faire passer de la vapeur d'eau sur du NaCl chauffé au rouge dans un tube de porcelaine.

$$NaCl + 2HO = NaO.HO + HCl.$$

10. Il en est de même d'un dernier procédé qui consiste à faire passer un courant simultané de CO^2 et de vap. d'eau sur un mélange

$NaCl + 2\,CO^2.AmO = \underline{2\,CO^2\,NaO}$ insol
$+ AmCl$ sol

Si à AmCl on ajoute $CaO.CO^2 = AmO.CO^2 + CaCl$.

Il reste un excès de bicarb. de d'AmO, on le retrouve
en ajoutant $CaO.CO^2$.

Si on ajoute CaCl on a $Cl\,Am +$ AmCO²

Si on prend des dolomies on a $MgCl + CO^2NaO$

On a pris la Kryolythe + CaO

$fl\,Na\ Al^2fl^3 + {}_3CaO = 3\,Cafl + 3\,NaO + 3fl\,Ca$
$3\,CaO$ $+ Al^2O^3$

donc Aluminate de Soude si on y met $Cl^+CO^2 = Al^2O^3 + NaOCO^2$

On a employé le nitrate de Soude.

$NO^5NaO + CO^2KO = NO^5KO + CO^2NaO$

$NO^5NaO + SO^3MgO = NO^5MgO + NaOSO^3$ qu'on transforme (Leblanc)

$NO^5NaO + SiO^3 + Vap.\ d'Eau = SiO^3NaO + O + NO^4$

Le Sulfate a été transformé. Pour le faire SO^3

Hyposulfites par un acide = S

$S^2O^2 NaO + HCl + NaCl + HO + SO^2 + S$

A plus forte raison s'il y a en outre NaS

$\left.\begin{matrix} S^2O^2 \cdot NaO \\ S\,Na \end{matrix}\right\} + ClH =$

Dans une usine de France on prend le sulfure de fer

$SO^3 FeO + SNa = SO^3 NaO + (SFe)$

de $NaO.SO^3$ et de C chauffé dans un tube en terre réfractaire.

1) $NaO.SO^3 + C^4 = NaS + C^4O^4$. 2) $NaS + 2HO = NaO.HO + HS$.

3) $NaO.HO + CO^2 = CO^2NaO + HO$.

Ce procédé est mis en pratique en Angleterre non sans succès à ce que l'on assure.

Impuretés.

Le $NaO.CO^2$ préparé par le procédé Leblanc peut contenir:

1° des chlorures, décelés par le ppté formé dans une solution additionnée d'acide nitrique jusqu'à réaction acide par le $AgO.NO^5$.

2. Des Sulfates: Ppté formé par BaCl dans une solution sursaturée de HCl.

3. des Sulfures. La présence des sulfures est décelée par les sels de Plomb. ppté noir de PbS dans la liqueur très acide. Cependant il se peut que le sulfure y soit en quantité assez petite pour ne pouvoir être décelée par les sels de plomb. Dans ce cas on emploie un réactif bien plus sensible, le nitroferricyanate de soude qui dans une solution exactement saturée donne une coloration bleue très foncée dans le cas de traces même de sulfures. La présence d'un alcali ou d'un acide gêne la réaction.

4. Soude caustique. On ppte par BaCl, le $NaO.CO^2$ ppte et forme $BaO.CO^2$, quant au $NaO.HO$ il est sans action sur BaCl. Si donc après pptation complète par BaCl la liqueur reste alcaline c'est une preuve de la présence de $NaO.HO$ dans le carbonate essayé.

La soude caustique, le bicarbonate de soude se préparent absolument de la même manière que la potasse caustique et le bicarbonate de potasse. Les sels de soude présentent avec les solutions métalliques les mêmes réactions que les sels de potasse correspondants.

Des Cyanures

Le Cyanure jaune, le Cyanure rouge, le cyanure de potassium sont des réactifs généraux, mais surtout spécifiques très précieux, leurs réactions sont caractéristiques pour une foule de métaux.

Le KCy est aussi employé comme réducteur pour réduire les oxydes de plomb et de cuivre à l'état métallique.

$Cy^3(K^2Fe)$ Du Cyanure jaune. Différents modes de préparation.

1. Quand on verse une dissolution de $FeO.SO^3$ dans du KCy en solution, il se forme d'abord un ppté jaune de FeCy qui disparaît dans un excès de KCy et l'on obtient par évaporation des liqueurs du $KO.SO^3$ et du (2CyK.FeCy)

$$3KCy + FeO.SO^3 = FeCy\,2KCy + KO.SO^3$$

2. On l'obtient par décomposition du bleu de Prusse par la potasse.

3. En calcinant le sel le cyano-ferrure de potassium

4 En traitant par KCy ou AzH^4Cy le mélange de KO et de FeO.

5 En décomposant au rouge et en présence du fer par le $KO.CO^2$ des matières azotées d'origine animale ou les charbons azotés provenant de la calcination de la fibrine, de la gélatine et autres matières azotées.

Pour prouver que le produit de cette calcination renferme du cyanure jaune, on lessive le produit avec de l'eau distillée et on traite la solution filtrée par un sel ferrique. Comme la solution est alcaline et contient un excès de $KO.CO^2$, il se formera en même temps que le cyano-ferrure de fer (bleu de Prusse) un ppté de carbonate ferrique basique; pour faire apparaître le ppté bleu masqué dans la réaction par le carbonate ferrique



on traite par HCl qui dissoudra ce dernier et laissera intact le pp^té bleu qui paraîtra alors avec sa couleur naturelle.

6. En chauffant du nitrite de potasse en présence du charbon et du CO^2KO. Le nitrite est réduit par le charbon qui passe en partie à l'état de CO^2 en se combinant avec l'O du nitrite; son Az se trouvant à l'état naissant réagira sur une autre partie du charbon, formera du C^2Az et par suite C^2AzK.

Pour reconnaître la présence du KCy dans le produit de cette réaction, on reprend par l'eau, on filtre et on traite par un mélange de sels ferreux et ferriques, il se formera un pp^té qui ne apparaîtra bleu après solution du pp^té de carbonate ferrique dans HCl, ce carbonate est produit par le $KO.CO^2$ en excès qui se forme dans la réaction primitive. Pour que cette réaction soit nette il faut d'abord ajouter le sulfate ferreux et soumettre à une légère ébullition, on détermine ainsi la formation du cyanure jaune qui donne ensuite le pp^té connu avec le sel ferrique.

7 En faisant passer un courant d'AzO^2 sur du charbon chauffé au rouge en présence de CO^2KO, ici encore il y a réduction de AzO^2 formation de KCy dont on reconnaîtra la présence comme précédemment.

8 On obtient enfin du KCy en faisant passer du gaz AzH^3 sur un mélange de C et de $KO.CO^2$ chauffé au rouge.

De ces diverses réactions on peut donc déduire la règle générale suivante:

La molécule KCy se produit toutes les fois qu'on calcine en présence de C et de $KO.CO^2$ un composé azoté quelconque.

Préparation industrielle.

1. Procédé Schatteman. On chauffe pendant plusieurs heures dans des fours des substances animales mélangées à une certaine quantité de $KO.CO^2$, du fer et de la houille. Par une calcination prolongée on obtient du cyanure jaune. Les substances organiques en effet sont composées de C. d'O. d'H et d'Az; à cette haute tempre. il y a destruction de la molécule organique c. à d. décomposition intra-moléculaire dont les produits seront du CO, du CO^2, des hydrogènes carbonés du cyanogène, de l'eau, des produits nitreux oxydés, de l'AzH^3. Mais CO et les hydrogènes carbonés corps réducteurs réduiront les produits nitreux d'oxydation avec formation de CO^2, d'eau, d'AzH^3 et de C^2Az. Il ne restera donc en fin de compte en présence que du Cy, de l'AzH^3, de l'eau et du CO^2. Cela étant à la tempre. du mélange 1°. le charbon réduira le CO^2KO et mettra en liberté du K qui se combinera au Cy pour former KCy

2°. Il réduira de même l'ammoniaque en formant de l'acide cyanhydrique $AzH^3+C^2=AzC^2H+H^2$ qui passera à l'état de vapeur. Le CyH ainsi formé réagira à son tour sur du $KO.CO^2$ non réduit par la houille et formera de nouveau du CyK. Voici donc 2 réactions qui concourent à la formation du KCy: nous aurons donc enfin en présence du KCy, du fer avec un excès de CO^2KO et de houille. Que se passera-t-il? Les uns prétendent qu'une partie du Cy se combine au Fe pour former du FeCy, lequel se combinerait à 2 KCy déjà formé pour engendrer du cyanure jaune.

Selon d'autres le fer serait attaqué par le CyH (produit de la réaction de AzH^3) avec dégagement d'H attendu avec raison que le fer et le cyanogène ne se combinent

C H O N

CH		
CO	} KO	
CN		
HO		
H^3Az		
ON		
C excès		

1) Il donne $Az\frac{H}{H}{H} + \frac{C}{C}{C}$

$Az\{C\,C\,H + Az\,C\,C\,K$

2) On a aussi $NH^3 + fer = Az\,fer + C^4H^4$
$+ KO = Cy.f.$

3) $NH^3 + gaz$ d'éclairage $+ KO$ (Roully) $= Cy.f.$

C^4H^4 } C^2AzH
$2AzH^3$ } $C^2Az\,AzH^4 + CyK$

4) $C + O$ avec 1 corps réduct. comme H ou C
$= CO$ qui avec $NH^3 = Cy$ avec $KO.HO$
$= Cy\,K.$

5) L'Acétylène + Électricité $+ Az^2 = CyH$
$C^4H^2 + N^2 = C^4H^2N^2 = 2(C^2HAz)$
Ou emploie la Méthode anglaise
$C + CO^2KO + Az = CyK.$

pas directement.

Liebig et Bunsen n'admettent pas que le cyanure jaune existe tout formé dans le produit de la calcination, traitant en effet le produit par de l'alcool, Liebig en a retiré du CyK pas de cyanure jaune. Bunsen en le traitant par de l'eau froide en a retiré du KCy mélangé de $KO.HO$, mais pas de cyanure jaune. Cela s'explique facilement en supposant que la réaction produise directement le cyanure jaune, la temp. à laquelle il se trouve exposé sera plus que suffisante pour le détruire; cette destruction donnera lieu à du KCy du fer très divisé et du carbure de fer qui resteront mélangés à du charbon et du $KO.CO^2$ en excès. Chauffez maintenant le mélange avec de l'eau en contact de l'air, il absorbera rapidement l'oxyg. de l'air, se colorera en jaune et renfermera du cyanure jaune. D'après cela Liebig le KCy en présence du fer métallique absorbe l'O. de l'air donne naissance à du $KO.HO$ tandis que Cy se porte sur le fer pour le dissoudre et former du cyanure jaune. En l'absence de l'air l'eau serait décomposée et l'oxydation du KCy aurait lieu par l'O. de HO tandis que H se dégagerait.

Les liqueurs obtenues en traitant le produit de la calcination par HO à l'ébullition sont concentrées et le cyanure jaune cristallise quand la solution est suffisamment concentrée, il est purifié des sels étrangers par des cristallisations successives.

Pour rendre la production du cyanure jaune plus facile, Liebig conseille d'introduire dans la masse après calcination une certaine quantité de fer ou bien de précipiter le tiers du KCy par du $FeO\,SO^3$ et d'ajouter à ce mélange les deux autres tiers du CyK mis en liberté. On évapore les liqueurs, il se sépare d'abord du sulfate

de potasse et ensuite du Cy^3K^2Fe. Toutefois le $FeO.SO^3$ a l'inconvénient de transformer en $KO.SO^3$ une quantité équiv.te de CO^2KO ce qui est une perte pour le fabricant.

L'addition du fer a aussi pour effet de décomposer et de transformer en FeS le KS qui peut s'être formé soit par l'action du soufre contenu dans les matières animales sur le $KOCO^2$, soit par réduction sous l'influence du charbon du $KOSO^3$ contenu dans le $KOCO^2$; le KS s'opposerait à la cristallisation du Cy^3K^2Fe.

Dans les usines de Bruxelles il est inutile d'ajouter du fer après calcination attendu qu'on en ajoute de suite une quantité suffisante avant l'action de la chaleur et ce fer ajouté avant passera en état de ténuité qui le rend très propre à réagir ensuite sur KCy par ébullition à l'air

$Fe + 3(CyK) + O = KO + (FeCy.2KCy)$ KO se carbonisant à l'air ou

$Fe + 3KCy + 2HO = KO.HO + H + FeCy + 2KCy$

2. En Angleterre on préparait d'abord le KCy et par suite le $FeCy^3K^2$ en faisant passer un courant d'AzH^3 sur un mélange de charbon et de $KOCO^2$ chauffé au rouge; aujourd'hui on a remplacé AzH^3 par l'air atmosph. partant de ce que Az libre s'unit directement au C pour produire du C^2Az.

L'air avant d'arriver sur le mélange de charbon de bois et de $KOCO^2$ traverse d'abord une couche de coke incandescent où la plus grande partie de son O se change en CO^2. De là il est porté par des appareils d'aspiration sur le mélange de charbon et de CO^2KO placé dans des cornues en brique chauffées au rouge sur une longueur de plus de 3 M. Le courant d'air est maintenu pendant 10 heures. L'opération est continue et chaque

appareil est chargé toutes les ½ heures avec 15 kil. de charbon de bois sec contenant en moyenne 25 % de potasse pure et anhydre. On retire après chaque ½ heure une quantité de charbon cyanuré correspondant à la quantité de charbon potassé qu'on y a introduite. ~~On retire~~ (Ici encore Az de l'air + C^2 = AzC^2 d'un autre côté réduction de $KO.CO^2$ par C à l'état de K qui se combine au Cy pour former KCy). On chauffe ensuite la masse dans un réservoir en fer avec de l'eau et du carbonate de fer natif réduit en poudre.

$$3\,KCy + FeO.CO^2 = 2\,KCy, FeCy + KO\,CO^2$$

Les charbons lessivés rentrent dans la fabrication, les liqueurs décantées ou filtrées donnent par évaporation et refroidissement du cyanure jaune. Il reste dans les eaux mères une forte quantité de $KO\,CO^2$ qui sert à préparer de nouveau le charbon potassé.

3. Dans ces derniers temps on suit en Angleterre un nouveau procédé donné par Possoz et Gélis, qui quoique peu pratique en apparence fournit tout de même un sel très pur à raison de 1.f 60 le kilo. Voici le point de départ de ce procédé. Quand on chauffe ensemble dans une cornue ou un creuset du sulfocyanure de potassium et du fer il y a décomposition, formation de cyanure jaune, de FeS et de KS.

$$3(C^2AzS.KS) + 6\,Fe = [2(KC^2Az) + FeC^2Az] + KS + 5\,FeS.$$

Le produit de cette calcination repris par l'eau donne une solution d'un vert noirâtre, cette couleur est due à la présence d'une proportion plus ou moins forte de FeS qu'elle tient en dissolution à la faveur de KS. Par le repos ou plutôt par une ébullition prolongée suivie de repos, le FeS se déposera

complètement. Le liquide filtré traité par du sulfate ferrique donnera riche de bleu de Prusse du FeS dû à la présence du HS, lequel FeS masquera la réaction. Pour faire apparaître le bleu de Prusse il suffit de traiter par HCl qui dissout FeS en formant HS et FeCl.

Pour obtenir le sulfocyanure de potassium qui doit servir à la préparation de notre cyanure jaune, on traite dans une cornue un mélange de sulfure ammonique et de sulfure de carbone que l'on soumet à l'action de la chaleur. Par concentration des liqueurs, il y aura formation de sulfocarbonate d'ammonique et dégagt de HS. $2CS^2 + AzH^4S + 2HO = \left.\begin{matrix}C^2O^2\\ 2AzH^4\end{matrix}\right\} S^4 + 2HS$

Le sulfocarbonate ainsi obtenu est décomposé dans une cornue par du sulfure de potassium, il se formera ainsi du sulfocyanure de potassium et du sulfure ammonique accompagné de HS qui se dégageront tous deux, quant au CyS KS il restera dans la cornue.

$$\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C^2O^2\\ 2AzH^4\end{matrix}\right\}S^4 + \left.\begin{matrix}K\\ H\end{matrix}\right\}S^2\\ \left.\begin{matrix}C^2O^2\\ 2AzH^4\end{matrix}\right\}S^4 + \left.\begin{matrix}K\\ H\end{matrix}\right\}S^2\end{matrix}\right\} = \begin{matrix}\left.\begin{matrix}C^2Az\\ K\end{matrix}\right\}S^2\\ \left.\begin{matrix}C^2Az\\ K\end{matrix}\right\}S^2\end{matrix} + \begin{matrix}\left.\begin{matrix}H^2\\ H^2\end{matrix}\right\}S^4\\ 2\left.\begin{matrix}AzH^4\\ H^2\end{matrix}\right\}S^4\end{matrix}$$

Impuretés du Cyanure jaune de Bouxwiller.

Il peut renfermer du $KOCO^2$ provenant de l'excès de potasse employée et du $KOSO^3$ (impureté du carbonate de potasse). Mais si la cristallisation et l'évaporation des liqueurs est bien conduite, on peut obtenir un cyanure jaune presque pur, le SO^3KO cristallisant d'abord et le $KOCO^2$ restant dans les eaux-mères. Il peut arriver cependant que le charbon ait réduit le $KOSO^3$ en KS, ce sulfure peut alors accompagner le cyanure jaune comme impureté, il est facile

MM. Fordos et Gélis ont fait du Cy. j. comme suit :

1/ $2\,CS^2 + AzH^4S = C^2S^4\,AzH^4S$ sulfocarbonate d'Am.
$\quad + 2HS$ qui chauffé avec KO ou KS

2/ $C^2S^4\,AzH^4S + KS = Cy\,S.KS$

3/ $3\,Cy.S.KS + 5\,fe = Cy.$ jaune

La 2e Réact. s'explique

$$\left.\begin{matrix} C^2S^2 \\ AzH^4 \\ AzH^4 \end{matrix}\right\} S^4 + \left.\begin{matrix} \left.\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\} S^2 \\ \left.\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\} S^2 \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} C^2S^2 \\ H \\ K \end{matrix}\right\} S^4$$

$$\left.\begin{matrix} K^2 \\ (AzH^4)^2 \end{matrix}\right\} S^4$$

et $\left.\begin{matrix} \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} S \\ (AzH^4)^2 \end{matrix}\right\} S^4 = \left.\begin{matrix} \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} S^2 \\ + AzH^3 \\ AzH^3 \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} C^2S^2 \\ K^2 \end{matrix}\right\} S^4 =$

La 3e Réact. $= \left.\begin{matrix} Cy\,S.KS \\ Cy\,S.KS \\ Cy\,S.\boxed{KS} \end{matrix}\right\} + 5\,fe = (Cy^3 fe)\,K^2 + KS + 4\,feS$

Ce procédé a été mis en oeuvre, prix 1.90 le K°
présenté à l'Académie.

$KS\,CyS$ n différence avec sel ferrique

$SO^3\,KO$ n BaO. si concentré = sel double

KS

KO
CO^2KO } alcalin.

Explic. Liebig : $CyK + fe = Cy\,f$. avec alcool retire KCy

Rimke $Cy^3fe''K^2 = Cy\,f$. " " " n rien.

d'en constater la présence. Quant au $KO.CO^2$ pour en constater la présence dans un cyanure jaune on le soumet à la calcination, il se décompose en CyK et en carbure de fer avec dégag.t d'Az. On reprend par de l'eau dans laquelle il sera facile de retrouver après évaporation le $KO.CO^2$.

Réactions du Cyanure jaune.

Ce sel a été longtemps considéré comme un cyanure double de fer et de potassium mais on a reconnu depuis qu'il ne cristallise pas par le sulfure ammonique, le fer ne s'y trouve donc pas dans un état ordinaire de combin: moléculaire, autrement dit la molécule de fer n'existe pas à l'état libre mais à l'état de combinaison intime avec le charbon pour former un véritable radical composé (jouant le rôle d'élément) dans lequel les réactifs du fer ne sont plus capables de le déceler. Ce radical c'est le ferrocyanogène $3(Az C)^2 Fe$, radical diatomique qui se combine à 2 de K pour former une combin: saline le ferrocyanure de potassium $\left.\begin{matrix}Cy^3 Fe\\ K^2\end{matrix}\right\}$.
Le $K^2 Cy$ est parfaitement décelable par tous les réactifs de ce métal, en effet l'acide tartrique, le chlorure de platine, l'acide hydrofluosilicique en solution concentrée donnent avec une solution concentrée de cyanure jaune les ppités caractéristiques de la potasse.

Le cyanure jaune est donc un sel potassique et ce qui le prouve encore, c'est que quand on le met dans des conditions telles qu'une double décomposition soit possible, c'est toujours sur le K^2 que se porte l'échange.
C'est ainsi que dans la réaction du cyanure jaune sur les dissolutions métalliques réactions caractéristiques pour un grand nombre d'entre elles, c'est toujours le K^2 qui

qui est remplacé en totalité ou en partie par une ou 2 molécules du métal de la dissolution; nous avons donc ainsi 2 classes de cyanoferrures, les cyanoferrures ordinaires dans lesquels les 2 éq. de K du cyanure jaune ont été remplacés par 2 équivts de même métal et qui ont pour formule générale $\left.\begin{matrix}Cy^3Fe\\M^2\end{matrix}\right\}$ et les cyanoferrures doubles dans lesquels 1 éq. de K seulement a été remplacé par un éq. d'un autre métal et qui ont pr. formule générale $\left.\begin{matrix}Cy^3Fe\\K.M\end{matrix}\right\}$ Comme ex. d'un cyanoferrure double nous citerons les cyanoferrures doubles de potassium et de chaux, de potassium et de strontiane, de potassium et de baryum.

Le cyanure jaune donne un préc. brun marron avec les sels de cuivre ou une simple coloration jaune brunâtre suivant l'état de concentration de la solution métallique; un préc. blanc bleuissant à l'air avec les sels ferreux; un préc. de bleu de Prusse avec les sels ferriques.

Explication rationelle de ces réactions.

Cyanure jaune et Plomb.

$$\left.\begin{matrix}Cy^3Fe\\2K^2\end{matrix}\right\} \quad \left.\begin{matrix}2\,NO^4\\Pb^2\end{matrix}\right\}O^4 = \left.\begin{matrix}Cy^3Fe\\Pb^2\end{matrix}\right\}\text{insol.} \quad \left.\begin{matrix}2\,NO^4\\K^2\end{matrix}\right\}O^4\ \text{soluble}$$

Cyanure jaune et ferrosum.

$$\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}Cy^3Fe\\K^2\end{matrix}\right\}\\ \left.\begin{matrix}S^2O^4\\Fe^2\end{matrix}\right\}O^4\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}Cy^3Fe\\Fe^2\end{matrix}\right\} \quad \left.\begin{matrix}S^2O^4\\K^2\end{matrix}\right\}O^4.$$

Donc le préc. que forme le cyanure jaune dans les sels ferreux est du cyanure ferreux ordinaire mais qui au contact de l'air éprouve une modification et se transforme en bleu de Prusse.

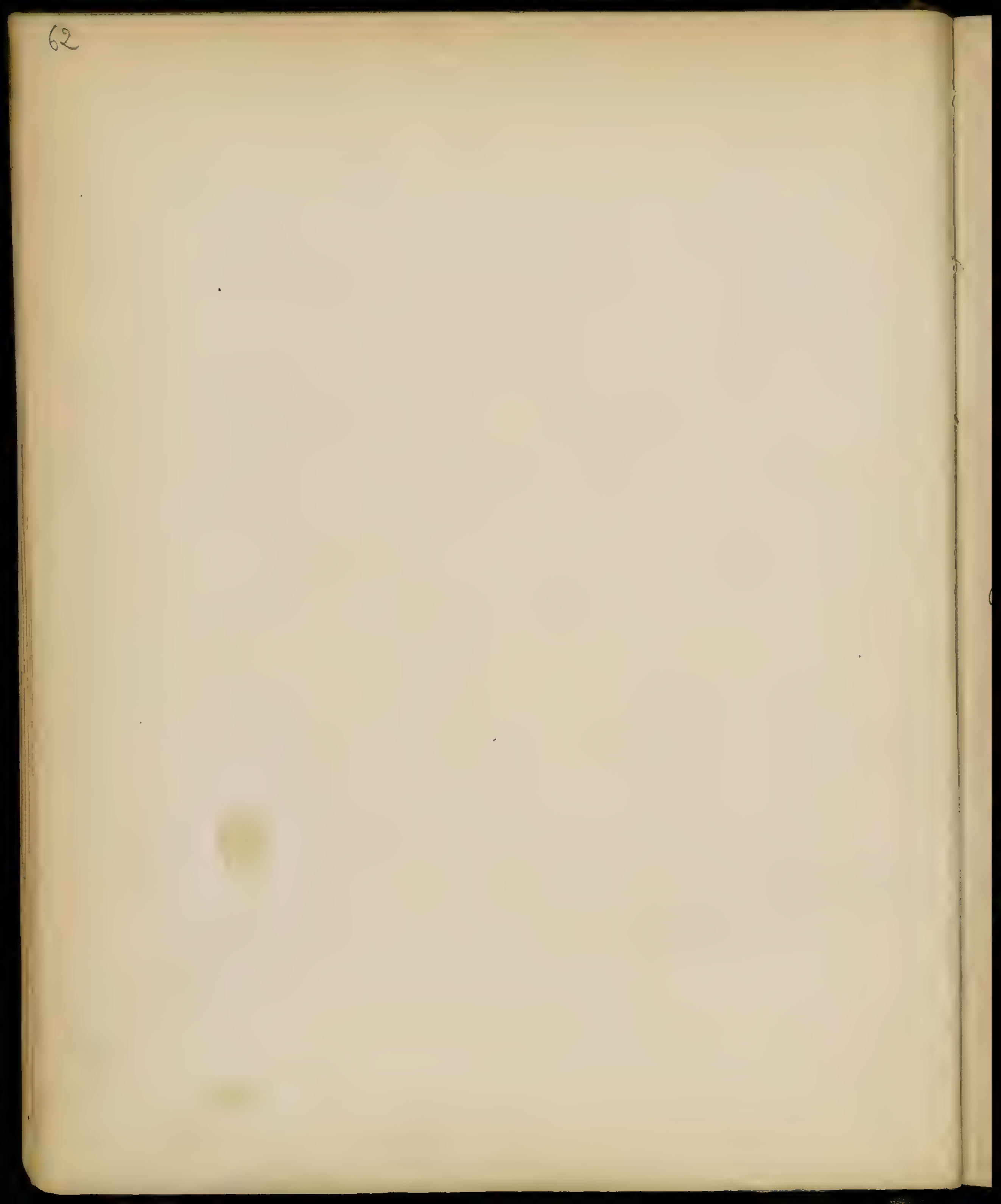
Cyanure jaune et ferricum

$$\left.\begin{matrix}3\left\{\begin{matrix}FeCy^3\\6K\end{matrix}\right\}\\ 3\left.\begin{matrix}S^2O^4\\2Fe^2\end{matrix}\right\}O^{12}\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}3\left\{\begin{matrix}FeCy^3\\2Fe^2\end{matrix}\right\}\\ 3\left.\begin{matrix}S^2O^4\\K^6\end{matrix}\right\}O^{12}.\end{matrix}\right. \text{ ou } \left.\begin{matrix}3\ FeCy^3\\Fe^{II}\end{matrix}\right\}\text{Bleu de Prusse}$$

Cyanure Rouge.

Il se prépare en oxydant le cyanure jaune; on produit ordinairt. cette





oxydation à l'aide d'un courant de chlore. $2(Cy^3 Fe K^2) + Cl = KCl + Cy^6 K^3 Fe^2$.
Par le passage du Cl la liqueur de jaune qu'elle était prend une teinte rougeâtre et par évaporation donne des cristaux rouges de cyan. ferrid. Ce sel qu'on a longtemps considéré comme un cyanure double formé par la combinaison du cyanure ferrique $Fe^2 Cy^3$ avec 3 éq. de KCy est considéré aujourd'hui et à juste titre comme un véritable sel de potasse formé par la combinaison du K avec un radical composé triatomique $Fe^2 Cy^6$ et ce qui le prouve, c'est que toujours le double échange se porte sur K^3, il en est ainsi dans les réactions que présente ce réactif avec les différentes dissolutions salines et les ppt. qui se forment le plus souvent sont des combin. de ce radical triatomique avec les différents métaux.

Réactions. Il donne avec les sels ferreux un ppt. bleu, avec les sels ferriques une coloration brunâtre sans ppt., avec les sels de zinc un ppt. jaune caractéristique, les sels de manganèse un ppt. rougeâtre ceux d'alumine un ppt. blanc.

Cyanure rouge et sels ferreux. $\left.\begin{matrix} Cy^6 Fe^2 \\ K^3 \end{matrix}\right\} \left.\begin{matrix} 3 SO^2 \\ Fe^3 \end{matrix}\right\} O^6 = \left.\begin{matrix} Cy^6 Fe^2 \\ Fe^3 \end{matrix}\right\} \left.\begin{matrix} 3 SO^2 \\ K^3 \end{matrix}\right\} O^6$ le ppt. bleu de France est donc différent du bleu de Prusse par sa composition moléculaire

Cyanure rouge et ferricum $\left.\begin{matrix} Cy^6 Fe^2 \\ K^3 \end{matrix}\right\} \left.\begin{matrix} 3 SO^2 \\ Fe^2 \end{matrix}\right\} O^6 = \left.\begin{matrix} Cy^6 Fe^2 \\ Fe^2 \end{matrix}\right\} \left.\begin{matrix} 3 SO^2 \\ K^3 \end{matrix}\right\} O^6$ comp. soluble sesquicyanure de fer

Certains corps réducteurs ramènent le cyanure rouge à l'état de cyanure jaune ainsi la litharge passe à l'état d'oxyde plombique, l'oxyde de chrome à l'état d'acide chromique, l'oxyde manganeux à l'état d'oxyde manganique MnO^2 quand on les fait bouillir en présence de KO.HO avec le $K^3 Cy^6 Fe^2$.

Production du cyanure rouge par PbO.

$$\left.\begin{matrix}Cy^6Fe^2\\K^3\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}Pb\\Pb\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O^2 = \left.\begin{matrix}Cy^6Fe^2\\K^4\end{matrix}\right\} \text{ ou } 2\left(\begin{matrix}Cy^3Fe\\K^2\end{matrix}\right) + \left.\begin{matrix}Pb\\Pb\end{matrix}\right\}O^4 + H$$

Production par le sesquioxyde de chrome formé de cyanure jaune et de bichromate de potasse.

$$\left.\begin{matrix}3\left(\begin{matrix}Cy^6Fe^2\\K\end{matrix}\right)\\+Cr^2O^3\\+\left.\begin{matrix}K^4\\H^4\end{matrix}\right\}O^8\end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix}3\left(\begin{matrix}Cy^6Fe^2\\K^4\end{matrix}\right)\\+Cr^2O^6KO + 4HO.\end{matrix}\right.$$

Cyanure de Potassium

Ce sel peut se préparer par calcination directe du cyanure jaune dans un creuset, le cyanure jaune se décompose en KCy soluble et en $FeCy$ insoluble, se dédoublant d'ailleurs à cette température en FeC^2 carbure de fer insoluble et en Az qui se dégage.

Ce procédé est à la vérité un peu dispendieux parceque la totalité du Cy qui est combiné au fer dans le cyanure jaune est perdue pour le fabricant puisqu'elle se dédouble en Az libre et en C^2 qui se combine au fer. On a proposé de calciner le cyanure jaune en présence de $KOCO^2$ pour fixer le Cy à l'état de KCy, on obtient ainsi $3\,KCy$ au lieu de $2\,KCy$, à cet effet on fait fondre dans un creuset couvert un mélange de 8 p. de cyanure jaune, 3 de CO^2KO et 1 de charbon. La matière refroidie et traitée par l'eau cède à ce liquide une quantité considérable de CyK. Le C. a pour but d'empêcher la formation de $CyOKO$: seulement dans cette opération il est presque impossible d'obtenir un KCy privé de $KO.CO^2$. Ce sel se reconnait à son insolubilité dans l'alcool; KCy au contraire étant très soluble. On peut encore pour reconnaître la présence de $KOCO^2$ dans un KCy ajouter à un poids déterminé de KCy une quantité d'iode déterminée par le calcul, il se forme $KI + CyI$; si le KCy renferme du $KOCO^2$ la quantité d'Iode employée sera trop forte et la solution au lieu d'être incolore, sera colorée



en rouge, l'iode en excès s'étant dissout en faveur de KI.

Réactions. Le Kcy sert à séparer certaines dissolutions métalliques par voie humide.
Les sels de cuivre donnent par Kcy un ppté de Cucy jaune verdâtre qui se redissout dans un excès de Kcy.
Les sels de mercure ne donnent pas de ppté avec Kcy. le Hgcy étant soluble, cependant si le Kcy devait renfermer du $KO.CO^2$, il se formerait un ppté jaune rougeâtre de $HgO.CO^2$.
Les sels de Cadmium donnent avec Kcy un ppté de Cdcy blanc, soluble comme Cucy dans un excès de Kcy.
Le Kcy peut servir à distinguer les sels de cuivre de ceux de Cadmium et de mercure. En faisant passer un courant de HS le Cu ne sera pas ppté de la dissolution de son cyanure dans Kcy tandisque Cdcy et Hgcy sont pptés dans les mêmes conditions à l'état de CdS, HgS.
Le Kcy sert aussi souvent dans les essais par voie ignée. Le Kcy réduit par voie sèche un grand nombre d'oxydes métalliques en se transformant en KO.cyO c'est ainsi qu'il réduit l'oxyde de cuivre, la litharge, le minium à l'état métallique.

Sulfocyanure de Potassium.

Ce réactif sert à caractériser les dissolutions des sels ferriques. On le prépare en faisant fondre et calcinant le mélange de 46 p. de Cyanure jaune, 17 de $KO.CO^2$ et 16 de S. On observe un dégagement de SO^2 produit de l'oxydation des vapeurs de soufre. Il se forme dans cette réaction du FeS et du $\left.\begin{matrix}K\\Cy\end{matrix}\right\}S^2$, le soufre joue ici un rôle tout à fait analogue à celui que joue l'oxyg. dans l'oxydation du cyanure jaune, ici il y a sulfuration, là oxygénation.

Quand la calcination est bien faite, on obtient, en reprenant par l'eau, une dissolution ne donnant pas trace de ppté avec les sels ferreux et une coloration rouge de sang avec les sels ferriques. Après évaporation de la solution aqueuse on traite par l'alcool bouillant qui par refroidissement abandonne une belle cristallisation de $Cy_K S^2$.

N. B. Dans la fabrication du cyanure jaune par le procédé de Brunnquell, il peut se produire du sulfocyanure de potassium qui provient de l'impureté des matières ~~premières~~ animales qui se trouvent en présence. En effet outre que les matières animales employées renferment souvent du soufre qui peut agir comme sulfurant sur le KCy déjà formé, on emploie aussi dans cette préparation du $KOCO^2$ préparé artificiellement d'une manière analogue au $NaOCO^2$ c.à.d. par calcination d'un mélange de craie, de SO^3HO et de charbon. Le $KOCO^2$ ainsi obtenu et qui paraît plus avantageux pour la préparation du cyanure jaune renferme toujours des quantités assez notables de CaS et de KS qui interviennent dans la réaction et agissent comme sulfurants, d'où formation de $CyS.KS$.

Du Nitroferricyanure de Potassium.

Ce sel sert principalement à caractériser les sulfures; il donne avec les sulfures alcalins des nuances variant du rouge pourpre au bleu indigo. Ce réactif sert p. ex. à reconnaître la présence de NaS dans une soude


67

Production 1°/ Cy.j + NO^2 vap.
2°/ Cy.r. + NO^2 vap.
3/ Cy j. + NO^2
4/ Cy j. + NO^2

Pour le préparer on chauffe modérément au bain marie pendant un temps assez long un mélange de 100p. de cyanure jaune, 16 de NO^5HO et 80 d'eau. Il se forme d'abord du cyanure rouge (1er terme d'oxydation du cyanure jaune par NO^5HO) et du NO^2O. Puis le cyanure rouge est peu à peu transformé en masse verdâtre par fixation d'un équivt. de NO^2 et élimination d'un de KCy. En effet $K^3Cy^6Fe^2 - KCy + NO^2 = Cy^5K^2(NO^2)Fe^2$. Dans le nitroferricyanate de potasse le K seul peut être déplacé et remplacé par 1 éq. d'un autre métal c'est donc un véritable sel de potasse, donnant d'ailleurs toutes les réactions des sels de potasse. Ici comme dans les cyanures jaune et rouge, le fer existe à un état moléculaire particulier qui ne permet pas d'en reconnaître la présence par les réactifs ordinaires de ce métal ce qui rend très admissible la théorie qui considère ce composé comme résultant de la combinaison d'un radical diatomique négatif $Cy^5(NO^2)Fe^2$ avec 2 molécules de K (+).

Production de ce corps. 1° $Cy^6K^3Fe^2 + NO^5HO = KCy + Cy^5K^2(NO^2)Fe^2 + O^3$

2 $KCy + NO^5HO = HCy + NO^5KO$. Dans cette réaction nous voyons se produire des composés fixes, nitroferricyanure et nitre, et des composés gazeux ou volatils. O et HCy.

A côté de cette réaction il peut s'en former une secondaire exprimée par l'équation : $5(Cy^3K^2Fe) + 4(NO^5HO) = Cy^6K^3Fe^2$ (cyanure rouge) + $+ Cy^5NO^2Fe^2K^2$ (nitroferricyanate) $+ 2(KO.NO^5) + FeO.NO^5 + C^2Az$.

Ce cyanogène se trouvant en présence de l'eau qui tient tous les sels en dissolution se combine avec elle et forme un composé insoluble qui apparaît

toujours au commencement de la réaction, c'est l'Oxamide $C^4Az^2H^4O^4$, mais cette oxamide se trouvant en présence d'un excès de NO^5HO sera décomposée en C^4H^8, en Az et en HO. ($C^4Az^2H^4O^4 + Az^2O^{10}H^2O^2 = AzH^4 + 6HO + C^4O^8$.) Aussi observe-t-on toujours dans cette opération un dégagement d'Az et de CO^2. Cette 2de réaction ne se produit que quand le cyanure jaune est en excès relativement à l'acide nitrique.

Théoriquement 1 éq. de cyanure jaune exige, pour être transformé en cyanure rouge, puis en nitroferricyanure 3 équiv^ts de NO^5HO.

$$Cy^6K^4Fe^2 + 3(NO^5HO) = 2(KO.NO^5) + HO + C^2Az^4 + O^2 + Cy^5K^2(NO^2)Fe^2.$$

Ce composé a été princip^t étudié par Playfair. Quand l'oxydation par NO^5HO est terminée, on concentre la solution. Les premiers produits de la cristallisation sont du nitre presque pur. Le nitroprussiate cristallise en dernier lieu sous forme d'aiguilles rouges.

Réactions du nitroprussiate de potasse sur les sulfures alcalins

$$\left.\begin{matrix} K^2Cy^5Fe^2(NO^2) \\ Cy^5K^2Fe^2(NO^2) \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} 2\,NaS \\ 2\,NaS \end{matrix}\right\} = \left(\begin{matrix} 2\,FeS \\ 2\,FeS \end{matrix}\right) + \begin{matrix} K^2Cy^2 \\ K^2Cy^2 \end{matrix} + \left.\begin{matrix} Na^2Cy^2 \\ Na^2Cy^2 \end{matrix}\right\} + 2\,NO^2.$$

Cette réaction produit donc du FeS insoluble, du cyanure jaune, du KCy et du NaCy et du NO^5HO soluble, plus du CyH, de l'H qui se dégagent et enfin du NO^2 qui colore momentanément la liqueur et qui ne tarde pas à se dégager en laissant une solution incolore. Cette réaction ne se fait pas en présence d'un acide (il en suit que la liqueur doit être complét^t neutralisée) car les acides décomposent le nitroprussiate en dégageant du CyH, du NO^2 et formant un mélange de sel de fer et de potasse. $Cy^5K^2FeNO^2 + 5HCl = Cy^5H^5NO^2 + Fe^2Cl^3 + K^2Cl^2$.

On peut comparer au nitroferricyan. de K, celui de fer S. ou Nitrosulfure de fer.

Il s'obtient par action du $NO^3KO + SO^3Fe^2O^3 + KCy$

$(S^3Fe)(S^2NO^2)K^2) + K^2S$? qui avec H_2Cy =

Iodure de Potassium

Différents modes de préparation.

1° Courant d'IH passant dans une solution de CO^2KO. $KO.CO^2 + IH = KI + CO^2 + H$.

a. On peut préparer l'IH devant servir à la préparation de KI en fesant passer un courant d'HS dans de l'eau tenant de l'iode en suspension, que l'on chauffe légèrement au bain-marie. Dans ces conditions, l'iode en présence de l'eau décompose HS en HI très soluble et en S qui se dépose.

b On peut le préparer encore en ajoutant à l'eau au fond de laquelle se trouve l'iode une petite quantité de HI qui dissoudra une certaine quantité d'iode réagissant de la sorte beaucoup plus facilement sur HS qui passe dans la solution. A mesure que l'iode dissout se transforme en HI, une nouvelle quantité de métalloïde vient prendre sa place et la même quantité de HI finira donc par dissoudre autant d'iode qu'on voudra, pour le transformer en HI sous l'influence du courant de HS. Il suffit ensuite de filtrer la solution d'IH.

c. On peut aussi, partant toujours du même principe mélanger directement l'iode au $KOCO^2$ et faire passer dans le mélange additionné d'eau un courant de HS. Il se forme d'abord un dépôt de soufre et production de HI qui réagit sur le $KOCO^2$.

2. Cette formation de KI peut s'expliquer d'une autre façon, on peut admettre en effet que HS exerce son action sur le $KOCO^2$ en formant du CO^2HO et du KS, lequel KS serait alors décomposé par l'iode avec production de KI et précipitation de soufre. Partant de cette réaction on a proposé de traiter le sulfure de potassium par l'iode, mais les produits qu'on obtient ainsi ont toujours

une mauvaise odeur dûe à des traces d'HS ou de HS dont il est impossible de les débarasser compl.t. Ces inconvénients, on peut les éviter en portant du Ba S dont on traite la solution par de l'iode. Dépôt de S, formation de Ba I soluble. La liqueur filtrée est évaporée jusqu'à un certain degré de concentration et pptée par une solution chaude et très concentrée de SO^3HO puis on filtre pour séparer $BaO.SO^3$ et on obtient une solution renfermant KI et l'acide $HO SO^3$ employé, on évapore à siccité et on reprend par de l'alcool qui ne dissout que KI et laisse comme résidu l'excès de SO^3HO.

3. L'iode en présence du Ph décompose l'eau avec formation d'IH et de PhO^3. $Ph + 3I + 6HO = (PhO^3.3HO) + 3HI$.

On prend 2 p. de Ph que l'on chauffe avec précaution dans 200 p. d'eau à la lampe à alcool, on ajoute l'iode par petites quantités à mesure que la décoloration se fait et en élevant graduellement la température (Il est évident qu'il ne faut pas chauffer au point de volatiliser HI produit.) Quand on a ajouté approchant la quantité d'iode déterminée par le calcul et que la décoloration est complète (preuve que tout l'iode a passé à l'état d'IH) on filtre pour séparer les traces de phosphore rouge qui se forment toujours, puis on ajoute de l'eau de chaux qui pptè PhO^3 à l'état de $PhO^3 3CaO$ et forme du Ca I soluble. On filtre de nouveau et on ajoute à la solution convenabl.t évaporée une solution concentrée de SO^3HO formation de KI et de SO^3CaO peu soluble, on filtre le liquide bouillant, on évapore à siccité et on reprend par l'alcool qui sépare les dernières traces



de $CaO.SO^3$ et fournit une solution de $\underline{KI}$ pure. Cette préparation de $\underline{KI}$ par Ph. est sans aucun danger.

4°. On traite le $KO.CO^2$ par $Fe\underline{I}$; formation de $\underline{KI}$ et de $FeO.CO^2$ insoluble. Ce procédé est désavantageux parceque le ppté est en masse et qu'il retient des quantités considérables de $\underline{KI}$ qu'on ne peut lui enlever que par un lavage prolongé. (Perte de temps et de combustible pour évaporer une solution aussi étendue de $\underline{KI}$.)

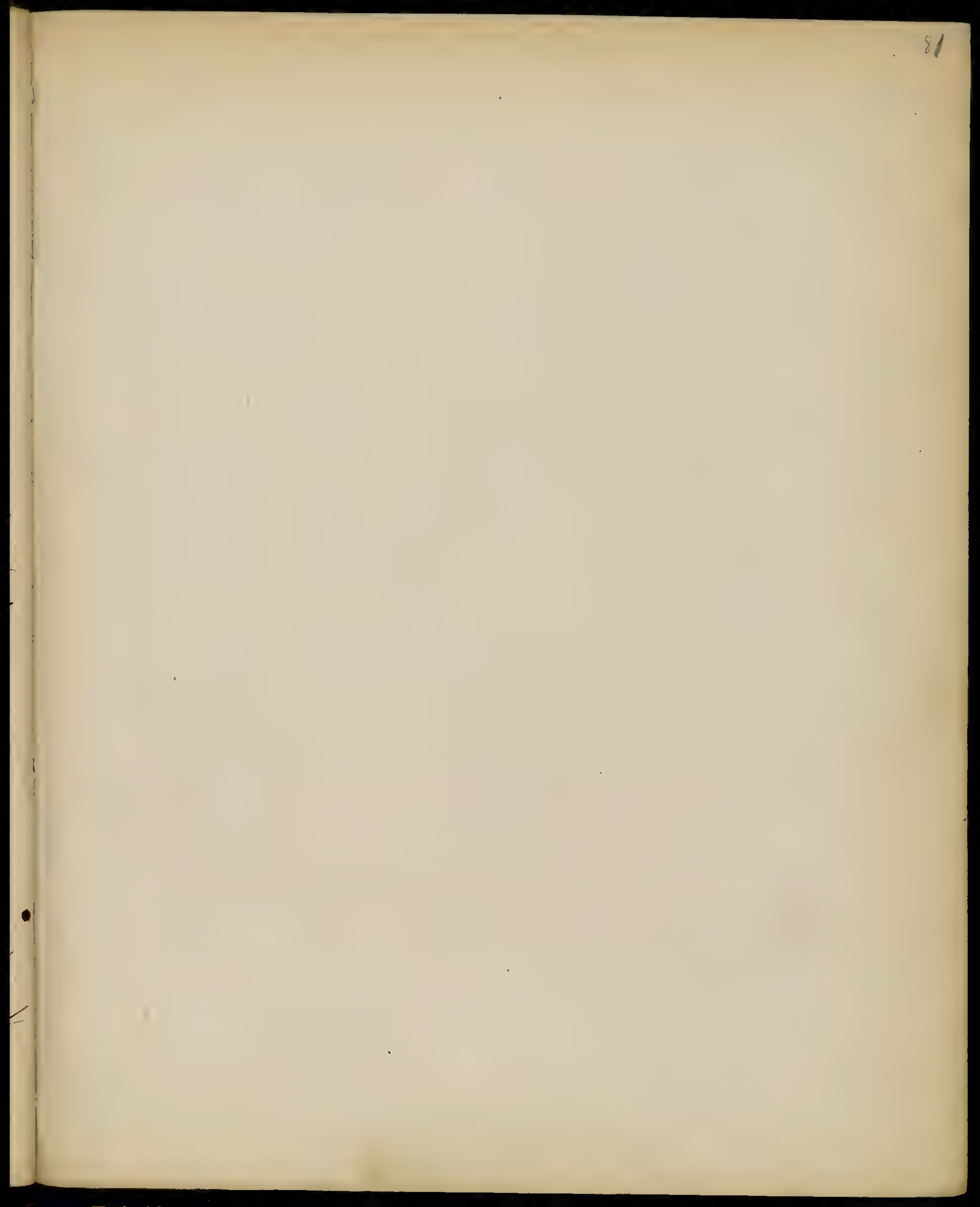
5. Si l'on ajoute au FeI un excès d'Iode tel que $3FeI$ deviennent $Fe^2I^3 + FeI$, l'iodure ainsi obtenu et traité par $KO.CO^2$ donne $\underline{KI}$ plus un ppté de $Fe^2O^3.3HO + FeO.HO$ avec dégagt de HO^2, le ppté ferroso-ferrique hydraté qui est beaucoup plus grenu présente un lavage bien plus facile.

6. Enfin on obtient l'Iodure potassique en saturant $KO.HO$ par l'Iode. $6KOHO + 6I = 5\underline{KI} + IO^5KO.HO$. On évapore à siccité le produit de la réaction on surchauffe pour réduire $KO.IO^5$ en $\underline{KI}$ (on fait bien d'ajouter un corps réducteur tel que C) après fusion on fait refroidir, on reprend par l'eau et on filtre pour faire cristalliser.

Impuretés du $\underline{KI}$. L'iodure potassique peut renfermer du $KO.HO$, du $KO.CO^2$ les iodures du commerce à réaction fortement alcaline, la cristallisation plus belle et plus grande se trouvent dans ce cas; du KCl (impuretés du $KO.CO^2$) enfin de l'Iodate de Potasse.

Un iodure potassique pur traité par un acide est décomposé avec formation de $\underline{HI}$ et d'un sel potassique correspondant à l'acide employé. La liqueur reste donc incolore, mais pour peu que le $\underline{KI}$ renferme du $KO.IO^5$, ce sel étant décomposé par la même réaction avec formation de sel potassique et mise en liberté

d'acide iodique. Cet acide réagira sur l'IH (provenant de KI) en formant de l'eau et de l'iode libre, qui se dissolvant dans l'excès d'iodure ou d'IH colorera le liquide en rouge $5 KI + IO^5 = 5 KO + 6 I$.
La coloration rouge sera donc le signe de la présence d'un iodate et la preuve d'une calcination incomplète.
Nota. Pour cette réaction il faut employer un acide étendu car un acide concentré décomposerait trop rapidement KI, ce qui pourrait empêcher la mise en liberté de l'iode. L'acide tartrique donne la réaction la plus nette. Quand l'iodure ne renferme que des traces d'iodate, la coloration rouge due à l'iode peut ne plus être apparente, dans ce cas quelqu'étendue que soit la solution, l'amidon décèlera toujours l'iode par la coloration bleue caractéristique de l'iodure d'amidon.
Présence des chlorures. Le KCl provenant de l'impureté du $KOCO^2$ employé se trouve quelquefois mélangé avec KI en assez forte proportion; il y a plusieurs méthodes pour en reconnaître la présence. 1°. On ajoute à la solution d'iodure quantité suffisante et même un excès d'un réactif bien précieux, mais qui ne se trouve pas à la disposition d'un chacun, le nitrate de palladium qui donne avec le KI un précipité abondant de PdI. Tout l'iode de la solution étant ainsi précipité à l'état de PdI on filtre la liqueur contenant l'excès de réactif. Cette solution contient donc 1°. le NO^5PdO en excès, 2° le NO^5KO résultant de la réaction de NO^5PdO sur KI, 3° le KCl non précipité par le réactif. On lave le réactif avec la plus petite quantité d'eau possible, PdI étant



ppté soluble dans l'eau. On traite ensuite la solution par un courant de HS qui ppte l'excès de HO^5PdO à l'état de PdS, on filtre, on fait bouillir la solution pour en chasser l'excès de HS qui pourrait par sa présence donner plus loin des résultats erronés. On fait refroidir, on ajoute du HO^5AgO qui donnera un ppté de ClAg dans le cas d'un chlorure.

2. Du SO^3CuO donne avec HI un ppté jaune de CuI, mais si l'on met en présence du SO^3CuO du $FeO.SO^3$ ce ne sera plus du CuI qui sera ppté, mais bien du Cu^2I ppté blanc, il se produit en effet une double décomposition entre les 2 sulfates dont le résultat est: formation de $Fe^2O^3 3SO^3$ et de SO^3Cu^2O qui alors réagira sur HI. $2(FeO SO^3) + 2(CuO.SO^3) = Cu^2O.SO^3 + Fe^2O^3 3SO^3$

On préfère ppter le cuivre à l'état de Cu^2I, ce sel étant beaucoup moins soluble que le CuI et ppte l'iode en totalité de ses dissolutions salines. Tout l'iode se trouve donc ppté, on filtre et la solution renfermera: 1°) du SO^3HO résultat de la réaction du SO^3Cu^2O sur HI. 2°) du $3SO^3 Fe^2O^3$ (oxydation du $FeSO^3$ par $CuO.SO^3$). 3) du SO^3CuO et du SO^3FeO en excès, n'ayant par conséquent pas réagi l'un sur l'autre, parce que c'est l'affinité de l'iode par le Cu^2 qui détermine la réaction du SO^3CuO sur $FeO.SO^3$ et il ne se forme qu'autant de SO^3Cu^2O qu'il en faut pour ppter l'iode de la solution.

On ajoute à cette liqueur du AzH^4S qui ppte SO^3CuO, SO^3FeO et $3SO^3Fe^2O^3$. On filtre, la solution renfermera du $HO.SO^3$, du $AzH^4O.SO^3$, du KCl et un excès de précipitant AzH^4S. On évapore à sec et on calcine pour chasser l'AzH^4S et $AzH^4O.SO^3$, il reste enfin de compte $KO.SO^3$ et KCl. La calcination peut se faire dans une capsule en porcelaine. Après refroidissement on reprend par l'eau

et on constate la présence de KCl par NO^5AgO.

Note. Sur la séparation du IK et du IO^5KO.

1. On opère cette ~~op~~ séparation en calcinant l'ordure préparée du charbon qui réduit IO^5KO en se transformant en CO^2 et en donnant de IK : $IO^5KO + 3C = IK + 3CO^2$

2. On peut opérer cette séparation en dirigeant un courant de HS dans la solution de IK + IO^5KO. Il y a réduction de l'IO^5KO en IK, formation d'eau et dépôt de soufre $IO^5KO + 6HS = 6S + 6HO + KI$.

Réactions de la préparation de KI.

1° Préparation par IH et CO^2KO. $\left.\begin{matrix}I^2\\H^2\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C^2O^2\\K^2\end{matrix}\right\}O^4 = \left.\begin{matrix}I^2\\K^2\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C^2O^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^4 = \begin{matrix}C^2O^4\\H^2O^2\end{matrix}$.

a préparation de IH par I et HS. $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S^2 + \left.\begin{matrix}I\\I\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}H^2\\I^2\end{matrix}\right\} + S^2$

2 préparation de IK par KS et I. $\left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}S^2 + I^2 = \left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}I^2 + S^2$

b. " " BaS et I. $\left.\begin{matrix}Ba\\Ba\end{matrix}\right\}S^2 + I^2 = \left.\begin{matrix}Ba\\Ba\end{matrix}\right\}I^2 + S^2$

c. $\left.\begin{matrix}Ba^2\\I^2\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}S^2O^4\\K^2\end{matrix}\right\}O^4 = \left.\begin{matrix}Ba^2\\S^2O^4\end{matrix}\right\}O^4 + \left.\begin{matrix}K^2\\I^2\end{matrix}\right\}$.

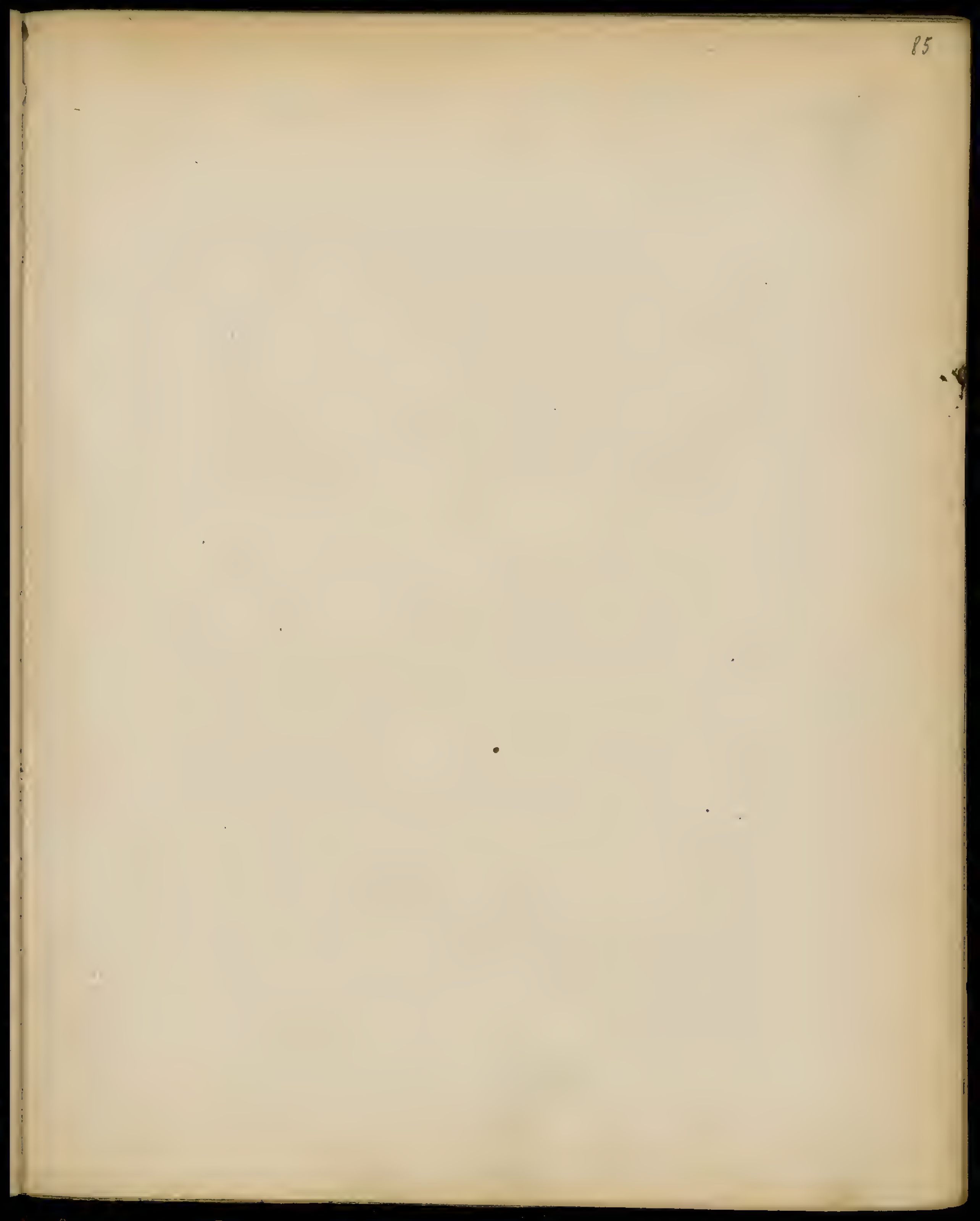
3 préparation de IH au moyen du Ph.

$$\left.\begin{matrix}Ph\\Ph\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H^3\\H^3\end{matrix}\right\}O^6 + \left.\begin{matrix}I^3\\I^3\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}H^3\\I^3\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}Ph\\H^3\end{matrix}\right\}O^6$$
$$\left.\begin{matrix}H^3\\H^3\end{matrix}\right\}O^6 + \left.\begin{matrix}I^3\end{matrix}\right\} \quad \left.\begin{matrix}H^3\\I^3\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}Ph\\H^3\end{matrix}\right\}O^6$$

Il peut aussi se former dans certaines conditions du PhO^5 outre le PhO^3 par oxydation de ce dernier à l'air.

4 Quant à la réaction de l'I. sur la potasse pour l'expliquer rationnellement nous partirons de celle du Cl sur KO.HO.

On sait que $\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O^2 = \left.\begin{matrix}Cl\\K\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}Cl\\H\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O^2 = \left.\begin{matrix}Cl\\K\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O^2$.



De même pour la réaction de l'Iode sur la potasse caustique nous aurons

$$\left.\begin{matrix}I\\I\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O^2 \qquad \left.\begin{matrix}I\\K\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}I\\H\end{matrix}\right\}O^2$$

$$\left.\begin{matrix}I\\I\end{matrix}\right\} + KH\}O^2 = IK + \left.\begin{matrix}I\\H\end{matrix}\right\}O^2$$

$$\left.\begin{matrix}I\\I\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O^2 \qquad \left.\begin{matrix}I\\K\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}I\\H\end{matrix}\right\}O^2$$

Formule brute $6I + 6KO.HO = 5IK + IO^5KO$.

Il y a ainsi mise en liberté de 4 d'O qui viendront réagir sur le produit de la réaction du 3 équivt de $\left.\begin{matrix}I\\H\end{matrix}\right\}O^2$ plus sur un 3 équiv. de $\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O^2$, réaction qui est la suivante $\left.\begin{matrix}I\\H\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O^2 = \left.\begin{matrix}K\\I\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O^2$ et sur $\left.\begin{matrix}I\\K\end{matrix}\right\}O^2 + 4O = \left.\begin{matrix}IO^4\\K\end{matrix}\right\}O^2$ Iodate de potasse

Il y aura donc en fin de compte formation de 5 éqts de KI et de 1 éq. de IO^5KO ou $\left.\begin{matrix}IO^4\\K\end{matrix}\right\}O^2$.

Autre explication de la même réaction.

$3I^2 + (KOHO)^3 = 3KI + 3(IOHO)$ acide hypoiodeux

Voici donc 3 IO.HO en présence d'une nouv. quantité de KO.HO. Un premier équivt donnera $IO.HO + KO.HO = IO.KO + 2HO$. et les 2 autres donneront de l'IH et de l'O qui viendra oxyder l'IO.KO hypoiodite de potasse produit de la 1re réaction. $2(IO.HO) = O^4 + 2IH$.

$O^4 + IO.KO = IO^5KO$. $\qquad 2HI + 2(KO.HO) = 2KI + 2HO^2$.

Bichromate de Potasse.

Ce réactif est employé à 2 fins dans les analyses. Il sert 1°. comme réactif de séparation; il sert en effet à distinguer certaines dissolutions métalliques; Ainsi il donne un ppté rouge brique avec les sels d'argent, jaune orange avec les sels de mercure, jaune vif (jaune de chrome) avec les sels de plomb.

2. Comme oxydant, il sert en effet à faire passer à un degré supérieur d'oxydation les dissolutions capables de s'suroxyder, c'est ainsi que le SO^2 réduit le bichromate de potasse en passant à l'état de SO^3 et transformant le bichromate en sesquioxyde de chrome qui se combine avec SO^3 pour former du sulfate de sesquioxyde de chrome donnant une dissolution verte

$$2CrO^3.KO.HO + 3SO^2 = Cr^2O^3.3SO^3 + KO.HO$$

C'est ainsi que le soufre, le carbone réduisent le bichromate à l'état de sesquioxyde de chrome. De même certaines substances organiques peuvent être oxydées facilement par le bichromate de potasse. Ainsi quand on mélange de l'acide tartrique et du $2CrO^3.KO.HO$, il se produit une réaction très vive, accompagnée d'un dégagement abondant de CO^2 et de vapeur d'eau, le résidu qui est très charbonneux (tout le C de l'acide tartrique n'ayant pas éprouvé la combustion) renferme du sesquioxyde de chrome vert et qui reste combiné à la potasse à l'état de chromite de potasse. L'acide formique est aussi oxydé par le bichromate de potasse.

Préparation.

Le bichromate de potasse s'obtient par calcination du fer chromé avec du nitre, il y a formation d'acide chromique qui reste combiné à la potasse à l'état de CrO^3KO neutre, il se forme de l'oxyde ferrique et le nitre est transformé en azotite. On reprend par de l'eau le résidu de la calcination, après filtration on concentre la liqueur et on fait cristalliser. Les cristaux sont redissous dans de l'eau et traités ultérieurement par un excès de NO^5HO,

L'Ac. T ou la Crème Tartre s'oxyde facilement et dégage CO^2 en présence de $2\,CrO^3KO$.

L'Emétique aussi réduit le bichromate

AsO^3 s'oxyde aussi; de même l'arsénite de KO + le chromate neutre

Le cyanure jaune ne s'oxyde pas avec le bichromate.

Soit l'arsénite de KO

$$\left.\begin{matrix} 2\left(\begin{matrix} Cr\,O^3 \\ Cr\,O^3\ KO \end{matrix}\right. \\ 3\left(\begin{matrix} As\,O^3KO \\ O^2\ KO \end{matrix}\right. \end{matrix}\right\}\ 3\,AsO^5KO$$

Si on veut formuler le bichromate on le compare à

$$\left.\begin{matrix} S^2O^4 \\ S^2O^4 \\ H^2 \end{matrix}\right\}O^6 \qquad \left.\begin{matrix} Cr^2O^4 \\ Cr^2O^4 \\ K^2 \end{matrix}\right\}O^6$$

Ac. Disulfurique qui provient de la décomposition du Bisulfate

$$\left.\begin{matrix} S^2O^4 \\ S^2O^4 \\ H^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\}O^8 = \begin{matrix} H^2 \\ H^2 \\ O^2 \end{matrix} + \left.\begin{matrix} S^2O^4 \\ S^2O^4 \\ H^2 \end{matrix}\right\}O^6$$

La réact. de l'Emétique =

$$\left.\begin{matrix} T\ |\ Sb^2O^3\ |\ KO & CrO^3KO \\ T\ |\ Sb^2O^3\ |\ KO & CrO^3 \\ T\ |\ Sb^2O^3\ |\ KO & CrO^3KO \\ & CrO^3 \end{matrix}\right\} = \begin{matrix} Sb\,C^6O^{15} \\ 3(Sb^2O^5) \\ 2(Cr^2O^3)KO \end{matrix} \quad 3\left(Sb^2O^5/KO\right)$$

$$T + O = CO^2 + HO$$

Préparation

$$\left.\begin{matrix} fe \\ Cr \end{matrix}\right| + NO^5KO = \left.\begin{matrix} fe^2O^3 \\ CrO^3KO \\ KO \\ NO^3KO \end{matrix}\right\}$$

Souvent on obtient coloration verte de suite par action du nitrite sur CrO^3KO

$$Cl^3Cr^2 + NO^5KO$$

Il y a formation de NO^5HO et de bichromate (si on soumettait directement à ce traitement par NO^5HO le produit de la calcination au lieu de production d'un liquide rouge de bichromate, on obtiendrait une solution passant au vert avec la plus grande facilité. En effet les produits nitreux se trouvant en présence, à l'état libre, de bichromate de potasse, agissent sur lui comme réducteurs et le transforment en Cr^2O^3. Action du NO^5HO sur CrO^3KO cristallisé. $2(CrO^3KO) + NO^5HO = 2CrO^3KOHO + NO^5KO$.

Action de NO^5HO sur le nitrite $NO^3KO + NO^5HO = NO^3HO + NO^5KO$ et par suite

$$3NO^3 + 4(CrO^3KO) = 3NO^5Cr^2O^3 + 4NO^5KO.$$

Il y a donc en présence des gaz nitreux transformation du CrO^3KO en nitre et en nitrate de sesquioxyde de chrome qui donne à la solution sa coloration verte)

Par évaporation de la solution on obtient d'abord une cristallisation de nitre; le bichromate cristallise en dernier lieu et peut être purifié complètement par une seconde cristallisation.

Impuretés. Le $2CrO^3KOHO$ renferme qqf. du SO^3KO; pour en reconnaître la présence on traite par un sel de baryte après avoir rendu la liqueur acide par SO^3HO. Le $BaOCrO^3$ qui est insoluble dans l'eau se dissout dans SO^3HO.

$BaO.SO^3$ au contraire est insoluble dans SO^3HO.

Pour reconnaître la présence du NO^3KO dans le produit brut de la calcination du fer chromé avec $NO^5KO + CO^2KO$, on ajoute aux eaux de lessivage de ce produit du SO^3FeO et du NO^5HO. Le nitre en libère des vapeurs nitreuses qui réagissent sur le sel ferreux en le transformant en sel ferrique.

Permanganate de Potasse. Mn^2O^7KO

Réactions. Le Permanganate de potasse est un réactif de dosage d'une foule de composés oxydables p. ex. des sels ferreux, des sels stanneux. Ainsi une solution un peu acide de SO^3FeO décolorera compl.t une autre solution de permanganate et décolorera une quantité de ce sel proportionnelle à la quantité de SO^3FeO contenu dans la liqueur ferreuse.

Quand une fois tout le sel ferreux aura passé à l'état de sel ferrique, une goutte de solution de permanganate ajoutée en plus, colorera la solution de fer en violet et indiquera que la transformation est complète. Il en est de même des solutions stanneuses.

Ces oxydations se passent dans un milieu acide, il en est d'autres qui ont lieu dans un milieu alcalin, ainsi le permanganate de potasse donne avec l'iodure potassique un dépôt brun de peroxyde de manganèse hydraté avec formation d'iodate de potasse.

Réaction du permanganate sur un sel ferreux (Milieu acide)

$$10(SO^3FeO) + Mn^2O^7KO + 8(SO^3HO) = 5(3SO^3Fe^2O^3) + 2(SO^3MnO) + SO^3KO + 8HO.$$

Sur un sel stanneux (Milieu acide)

$$5(ClSnHO) + Mn^2O^7KO + 3HCl = 5(ClH.SnO^2) + 2MnCl + KCl + 3HO.$$

Le ~~Arsenique~~ chlorure stannique pouvant être considéré comme une dissolution d'acide stannique dans HCl.

Sur KI (Milieu alcalin)

$$2(Mn^2O^7KO) + KI = IO^5KO + 2KO + 2Mn^2O^4.$$

Il ne se forme ici ni sesquioxyde, ni protoxyde parce que ces oxydes —

34 Il se fait de suite de l'Arsenite de KO, décoloration, dépôt de Mn^2O^3

$AsO^3KO + Mn^2O^3 \; O^4 \} KO$

O^2

avec KO mieux

Le Permang. agit même sur les métaux, le Hg p. ex.

rencontrer aucun corps d'acide pour les saturer et les dissoudre, la liqueur étant alcaline et le devenant encore d'avantage par la mise en liberté de KO du permanganate. Mais il se forme un corps indifférent le MnO^2 peroxyde de manganèse qui est brun.

Cette réaction se passant dans un milieu alcalin

$$2(Mn^2O^7HO) + 3(AsO^3HO) = 3(AsO^5HO) + 2MnO^4 + 2HO.$$

Préparation. On calcine un mélange de potasse caustique, de peroxyde de manganèse et de chlorate de potasse. A cet effet on dissout de la potasse fondue dans la plus petite quantité d'eau possible, on y délaie le MnO^2 et on y incorpore le $KOClO^5$, on mélange intimement, on dessèche avec soin dans un creuset en fer en remuant continuellement. Quand la masse est sèche, on élève la température jusqu'au rouge sombre, à ce moment on arrête l'opération.

Le $KOClO^5$ fournit l'O. pour transformer MnO^2 en MnO^3 et Mn^2O^7

Le produit brut est pulvérisé et la poudre verte ainsi obtenue est introduite dans 200 parties d'eau bouillante. Quand la liqueur s'est colorée en rouge pourpre foncé, on la laisse reposer, on décante et on neutralise par NO^5HO très étendu qui complète l'oxydation du MnO^3HO que peut encore renfermer la liqueur et qui détermine encore un abondant dépôt de MnO^2 provenant de la décomposition du manganate. On filtre la solution sur de l'amiante (car le papier réduit le permanganate à l'état de MnO^2 brun) on obtient ainsi un liquide violet que l'on évapore à une douce chaleur. Par refroidissement la liqueur concentrée cristallise, les cristaux aiguilles très brillantes d'un aspect noir sont desséchés sur une brique.

Il faut avoir soin de ne pas ajouter d'excès de NO^5HO qui décomposerait le permanganate, en mettant du Mn^2O^7 en liberté et formant du NO^5KO dans

il serait très difficile de débarrasser le Mn^2O^7, les 2 sels étant à peu-près également solubles dans l'eau. La décomposition du manganate de potasse se fait par simple ébullition dans l'eau, elle produit de $Mn^2O^7.KO$. KO.HO libre et de MnO^2 hydraté.

$$3(MnO^3.KO)+3HO = 2(KO.HO)+MnO^2.HO+Mn^2O^7.KO.$$

Bimétà-antimoniate de Potasse $Sb^2O^5.KO.HO$.

Ce sel est le réactif spécifique des sels de soude avec lesquels il donne un précipité cristallin de bimétà-antimoniate de soude, le seul sel de soude réellement insoluble.

Préparation. On mélange 1 p. d'antimoine avec 4 p. de nitre, on projette le mélange par petites portions dans un creuset chauffé au rouge. Il se forme de l'antimoniate neutre de potasse SbO^5KO et du nitrite de potasse. On reprend le résidu par l'eau froide qui dissout l'excès de nitre, le NO^3KO et une faible proportion d'antimoniate neutre. (Et la preuve que l'eau de lavage contient un antimoniate, c'est que traitée par HCl, il y a précipitation de SbO^5 hydraté) et décompose le reste de SbO^5KO neutre en biantimoniate insoluble et en KO.HO qu'elle dissout. Aussi les eaux de lavage sont-elles alcalines.

$$2(SbO^5.KO)+2HO = 2(SbO^5)KO.HO + KO.HO$$

N.B. On pourrait encore prouver la présence d'un antimoniate dans les eaux de lavage du produit de la calcination, en les traitant par HS, il y a formation de sulfantimonite potassique $(SbO^5KO+6HS) = SbS^5KS+6HO$. qui acidifié

Il se forme

Sb $\quad$ KO

$NO^5 KO$ $\quad$ $NO^5 KO$

$Sb^2O^3 KO$

$Sb^2O^5 KO$

$\} + KO$ $\quad$ $(SbO$[illegible]$)(KO)^2$

$(SbO^5)^2(KO)^2$

par HCl donne un ppté rouge orangé de sulfure d'antimoine hydraté.

$$SbS^5KS + HCl = KCl + SH + SbS^5.$$

Étant ainsi donné du biantimoniate de potasse insoluble dans l'eau froide, à peine soluble dans l'eau bouillante, on le fait fondre avec un excès de potasse caustique dans un creuset en argent (il est impossible d'opérer la fusion dans un creuset en porcelaine, la porcelaine à cette haute tempr. étant attaquée par KO.HO avec formation de SiO^3KO fusible). On obtient ainsi du méta-antimoniate neutre.

$$2(Sb^2O^5)KO.HO + 3KO.HO = 2(Sb^2O^5)K^4O^4 + H^4O^4.$$

La masse refroidie se dissout dans une petite quantité d'eau, mais par l'ébullition ce métaantimoniate neutre se dédouble en méta antimoniate acide et en potasse caustique: $Sb^2O^5K^2O^2 + H^2O^2 = Sb^2O^5KO.HO$ (bimétan.) + KO.HO. (Mais il faut ajouter qu'une partie du biméta-antimoniate éprouve par cette ébullition une nouvelle modification et se transforme en antimoniate neutre.) Par évaporation ménagée le biméta-antimoniate de potasse, assez peu soluble dans l'eau froide cristallisera seul Sb^2O^5KO ainsi que KO.HO restant dans les eaux-mères.

La réaction du biméta-antimoniate de potasse n'a de poids comme preuve de la présence d'un sel de soude que quand il se fait dans des solutions complètement neutres. $Sb^2O^5KO.HO$ donne en effet dans une liqueur acide un ppté d'acide antimonique ou méta-antimonique qui pourrait induire en erreur.

On n'emploie pas l'antimoniate de potasse parce qu'il donne avec les sels de soude un ppté gélatineux (SbO^5NaO) facilement soluble dans l'eau et les acides, tandis que les méta-antimoniates donnent dans le même cas un

ppté cristallin presque totalement insoluble.

De plus on emploie $Sb^2O^5KO.HO$ au lieu de $Sb^2O^5 2KO$ parce que ce dernier est décomposé à froid par l'eau ~~en KO. HO~~ et en bimeta-antimoniate de potasse et que par conséquent ce dernier qui se formerait tout de même est plus stable.

Observations sur les formules rationelles des acides antimonique et méta-antimonique.

On admet l'existence d'un radical stibyle SbO^2 analogue au PhO^2 et qui serait triatomique, il devrait former un composé analogue à l'acide phosphorique ordinaire et qui aurait pour formule $\left.\begin{matrix}SbO^2\\H^3\end{matrix}\right\}O^6$. Mais le composé n'existe pas ou n'a pas encore été découvert; par soustraction de H^2O^2, ce composé hypothétique engendrerait un nouveau composé, cette fois-ci monoatomique $\left.\begin{matrix}SbO^2\\H\end{matrix}\right\}O^4$ et qui constitue l'acide antimonique hydraté.

Maintenant de même que la molécule fer qui est triatomique peut devenir hexatomique (sels ferriques) de même aussi la molécule stibyle triatomique dans l'acide antimonique peut devenir hexatomique et nous aurons ainsi un composé $\left.\begin{matrix}SbO^2\\H^6\end{matrix}\right\}O^{12}$ composé hypothétique mais qui par soustraction de H^2O^2 engendrera l'acide méta-antimonique hydraté $\left.\begin{matrix}SbO^2\\H^4\end{matrix}\right\}O^{10}$ lequel à son tour par une nouvelle soustraction de H^2O^2 donnera l'acide bimeta-antimonique

$$\left.\begin{matrix}SbO^2\\H^4\end{matrix}\right\}O^{10} - H^2O^2 = \left.\begin{matrix}SbO^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^8$$

Le bimeta-antimoniate de potasse peut renfermer du nitre et du nitrate de potasse. Un $Sb^2O^5 KO HO$ pur de nitrite, traité par SO^3HO concentré doit donner un dépôt blanc ($Sb^2O^5H^2O^2$) sans dégagt. de vapeurs nitreuses.

Borate de Soude.

Usages. Le borate de soude est fort peu employé par voie humide, on analyse on s'en sert surtout par voie sèche dans les essais au chalumeau, il donne en effet avec différentes solutions métalliques des perles de couleurs caractéristiques.

Ainsi un sel de Cobalt chauffé à la flamme d'oxydation avec du borax donne une perle bleue, cette perle n'est autre chose qu'un borate sodio-cobaltique. résultant de la dissolution de l'oxyde de cobalt dans le borax à cette température élevée.

De même un sel de cuivre donne à la flamme d'oxydation une perle verte, brune à la flamme de réduction.

Un sel de manganèse donne à la flamme d'oxydation une perle rouge améthyste.

Le borax est un produit de l'Industrie que le commerce tire de 3 sources différentes.

Préparation. 1. Depuis longtemps on savait que certains lacs de l'Asie, surtout du Thibet renferment en dissolution du borate de soude naturel, lequel se dépose par suite de l'évaporation des eaux pendant les chaleurs de l'été, sous forme de croûtes cristallines. Ces croûtes, borax brut, connues sous le nom de Tinkal sont exploitées depuis un certain temps déjà, elles renferment outre le borax quantité d'autres sels, du sable et de l'argile. Une purification grossière est pratiquée sur les lieux mêmes de l'exploitation. On traite les croûtes par de l'eau bouillante de manière à les épuiser complètement et la solution filtrée renferme du biborate de soude mélangé d'une grande quantité de matière grasse,

pour l'en débarasser ; on le fait bouillir avec du lait de chaux de manière à saponifier la matière grasse et à la transformer en un savon calcaire insoluble, on filtre de nouveau et la solution évaporée fournit le produit nommé Tinkal qui est expédié en Europe pour y être raffiné. –

2. Depuis quelques années on exploite en France (à Bordeaux) et en Angleterre un minéral assez répandu (borate de chaux et de soude). On le calcine avec du $NaO.CO^2$, il y a formation de $CaO.CO^2$ et de borate neutre de soude. On reprend par l'eau le produit de la calcination, on filtre et on évapore pour faire cristalliser la solution. La double décomposition peut aussi se faire par voie humide à l'ébullition.

3. Presque la totalité du borax nous vient de la Toscane où l'on sature par du $NaO.CO^2$ l'acide borique, produit naturel comme on a pu voir. Entre Livourne et Florence dans les Lagonis de la Toscane deux savants ont rencontré un sol aride, sec et crevassé par de nombreuses fissures par lesquelles s'échappaient des jets de vapeur connus sous le nom de Suffioni, ces jets étaient constitués par de la vapeur d'eau (marquant entre 92° et 99°), du HS, du CO^2, de l'Az, de l'H et du C^2H^4 entraînant des traces sensibles de BoO^3. Dans le même terrain ils rencontrèrent de nombreuses flaques d'eau fortement échauffées par les jets de vapeur et ils trouvèrent que cette eau contenait en dissolution des proportions très notables de BoO^3. Ces flaques d'eau portent le nom de Lagoni en Toscane.

M. Dumas présume que les émanations volcaniques qui donnent lieu aux suffioni renferment du BoS^3 que l'eau décompose à cette température en BoO^3

Comme impuretés le Borax renferme

SiO^3 Al^2O^3 | on filtre (HO^3, CO^2 CaO, SO^3 / AlO)
CO^2 CaO
SO^3 CaO | + $NaO.CO^2$ | SO^3 NaO
SO^3 MgO | SO^3 NaO
SO^3 NaO | CO^2 NaO
SO^3 AmO | CO^2 MgO
$BoO^3NaO + BoO^3$ | SO^3 AmO
| BoO^3 NaO.

Explication (Dumas) de la présence de BoO^3 dans les fumarolles des Lagoni

S^3Bo BoO^3
H^3O^3 SH } SO^3
: O^2O*

Celui du Commerce est du Biborate de Soude

BoO^3 NaO
BoO^3 HO

et HS. Et la preuve c'est le dépôt abondant de S que l'on constate sur les bords des crevasses d'où se dégagent les suffioni; ce sont de plus les quantités assez considérables de sulfates de chaux et de magnésie que l'on rencontre aux alentours de ces fissures et cependant ces sels ne font pas primitivement partie du terrain où on les rencontre.

On peut admettre en effet que l'acide BoO^3 sortant au sein des crevasses, HS se dégage (et on en rencontre réellement une partie dans les gaz même des suffioni) mais une grande partie de HS doit à cette température s'oxyder à l'air avec dépôt de S et dégagement de vapeur d'eau $HS + O = HO + S$. De plus ce soufre s'oxydera peu à peu, deviendra SO^2, puis SO^3 et à cet état décompose le CO^2CaO et le CO^2MgO que renferme le terrain pour former les sulfates correspondants.

L'industrie a su tirer un parti avantageux de ces phénomènes naturels pour la fabrication en grand de BoO^3 et de Borax. Voici comment.

Comme les suffioni ne renferment que des traces de BoO^3 et que les lagoni eux-mêmes n'en renferment pas plus de 3/1000 on a pris un autre chemin pour arriver à des solutions plus concentrées; on creuse des bassins autour des crevasses d'où s'échappent les vapeurs et on y fait arriver de l'eau qui en pénétrant dans les crevasses se charge de BoO^3. Après 24 heures elle est presque bouillante et renferme environ 1% de BoO^3. On la dirige ensuite dans des bassins inférieurs, également creusés autour de crevasses et où elle se concentre de plus en plus. Lorsqu'elle marque 1°3 Baumé, on la conduit d'abord dans des cuves puis dans des chaudières en plomb chauffées par la chaleur naturelle du sol et par les suffioni qu'on ne peut utiliser pour la dissolution de BoO^3.

La solution ainsi concentrée sans dépense de combustible laisse déposer par refroidissement dans une dernière cuve de BoO^3 impur, renfermant encore 18 à 25 % de matières étrangères (sulfate de chaux et de MgO silice, argile). On sature ce produit par du $NaO.CO^2$. BoO^3 devient $2 BoO^3 NaO$. Les sulfates de CaO et de MgO se transforment en carbonates insolubles avec $SO^3 NaO$. On évapore la dissolution saline et par refroidissement on l'amène à 33°. (temp. de solubilité maximum de $NaO.SO^3$) Le $2 BoO^3 NaO$ cristallise seul et est purifié par une 2de cristallisation.

Un borax pur de sulfates donnera avec BaCl un ppté de $BoO^3 BaO$ soluble dans les acides.

On a essayé de calciner l'acide borique avec du $CO^2 NaO$, mais on a obtenu un borate plus difficile à débarrasser complèt^t^ de $SO^3 NaO$.

Le raffinage du borax a pour but d'obtenir 2 sortes de borax et est fondé sur la propriété que ce sel cristallise sous 2 formes différentes et avec des nombres d'équiv^ts^ d'eau de cristallisation variables suivant la temp. à laquelle il cristallise et suivant l'état de concentration de la liqueur.

Le borate prismatique cristallisant avec 10 HO s'obtient en concentrant la liqueur jusqu'à 22° Baumé et laissant refroidir lentement dans une grande cuve jusqu'à 25° (temp.). En conduisant ainsi l'évaporation et le refroidissement de la solution, le borax cristallise seul et presque la totalité de $NaO.SO^3$ restent en dissolution dans les eaux-mères.

110 Réactions:

$BoO^3 NaO$ / $BoO^3 HO$ | + $SO^3 CuO$ = $BoO^3 CuO$ / ~~(BoO^3) HO~~ / $SO^3 NaO$

A 1 temps élevé on peut avoir $BoO^3 CuO$ = Cu ou Cu^2O / BoO^3

On sèche à du sulfate ferrique:

$BoO^3 NaO$ / $BoO^3 HO$ { + $_3 SO^3 Fe^2O^3$ = $BoO^3 FeO$ ou bien $BoO^3 Fe^2O^3$

toujours dissous dans excès de BoO^3

En évaporant la solution jusqu'à 30° Baumé et refroidissant jusqu'à 50° (trop) on obtient une cristallisation de borax octaédrique à 5 éq. d'eau de cristallisation. Ce dernier est plus propre aux essais analytiques au chalumeau parce qu'il renferme moins d'eau.

C'est à la grande fusibilité de l'acide BoO^3 et des biborates que le borax doit d'être employé dans les essais au chalumeau avec tant d'avantage.

Voici ce qui se passe dans cette opération: le borax subit d'abord la fusion aqueuse, puis après départ de l'eau de cristallisation il agit sur le sel métallique et donne par double décomposition un borate double fusible en une perle diversement colorée, avec élimination de l'acide du sel métallique.

Ainsi le sulfate de cuivre f. ox. à la flamme d'oxydation donne la réaction

$$\left.\begin{matrix}Bo^2O^4\\ Na\,H\end{matrix}\right\}O^4 + \left.\begin{matrix}SO^2\\ Cu\end{matrix}\right\}O^2 = \left.\begin{matrix}SO^2\\ H\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}Bo^2O^4\\ Na.Cu\end{matrix}\right\}O^4.$$

Phosphate de Soude $PO^5 \cdot 2NaO \cdot HO$

Usages. Le phosphate neutre de soude $PhO^5 \cdot 2NaO\,HO$ sert rarement comme dissolution pour reconnaître des solutions métalliques, on s'en sert plus souvent par voie sèche comme le borax, dans les essais au chalumeau. Ici encore comme pour le borax, il y a mise en liberté du sel métallique et formation de phosphate double fusible en une perle diversement colorée.

$$\left.\begin{matrix}PhO^2\\ Na^2H\end{matrix}\right\}O^6 + \left.\begin{matrix}SO^2\\ Fe\end{matrix}\right\}O^2 = \left.\begin{matrix}SO^2\\ H\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}PhO^2\\ Na^2Fe\end{matrix}\right\}O^6.$$

Préparation. Les os calcinés sont traités par de SO^3HO concentré, on chauffe le mélange

à une temp. de 60° à 80° pendant plusieurs jours. Puis la bouillie ainsi obtenue et qui est formée de SO^3CaO et de $PhO^5Ca\,O.2HO$ sel déliquescent, très-soluble est reprise par l'eau et chauffée à l'ébullition jusqu'à dissolution complète du phosphate acide. On filtre pour séparer le SO^3CaO et on concentre la liqueur dans des chaudières en plomb (la solution renfermant toujours un excès de SO^3HO) de manière à séparer la totalité du SO^3CaO; puis quand la solution de phosphate acide est suffisamment concentrée, on la décante et on la sature par du $NaO.CO^2$. Voici les réactions.

$$1.\ \left.\begin{matrix}PO^2\\Ca^3\end{matrix}\right\}O^6 + \left.\begin{matrix}S^2O^4\\H^2\end{matrix}\right\}O^4 = \left.\begin{matrix}PO^2\\CaH^2\end{matrix}\right\}O^6 + \left.\begin{matrix}S^2O^4\\Ca^2\end{matrix}\right\}O^4.$$

$$2.\ \left.\begin{matrix}PO^2\\Ca^2H\\H\end{matrix}\right\}O^6 + \left.\begin{matrix}C^2O^2\\Na^2\end{matrix}\right\}O^4 = \left.\begin{matrix}PO^2\\Na^2H\end{matrix}\right\}O^6 + \left.\begin{matrix}C^2O^2\\Ca^2H\end{matrix}\right\}O^4 = CO^2 + CO^2CaO + HO.$$

Dans la 2e réaction il y a formation de phosphate neutre de soude, précipitation de CO^2CaO et dégagt. de CO^2.

De plus le SO^3CaO que peut encore contenir la solution et le SO^3HO que renferme toujours la solution sont traités par $NaO.CO^2$; formation de carb. de chaux et de SO^3NaO, on filtre, on fait évaporer et par refroidissement le phosphate cristallise, tandis que SO^3NaO reste dans les eaux mères.

Impuretés. Du phosphate de soude pur de SO^3NaO donnera après dissolution dans la plus petite quantité d'eau possible, avec BaCl un ppté soluble dans les acides, tandis que $BaO.SO^3$ y est insoluble.

$SO^3.HO$

As Une autre impureté qui peut se trouver dans le phosphate de soude c'est l'arsenic. Car outre que les os renferment toujours une proportion faible il est vrai, d'arséniate mêlé au phosphate calcaire, le SO^3HO qu'on emploie pour la transformation de ce phosphate tricalcaire, en contient

$PO^5\ 3\ CaO + 2\ SO^3HO = PO^5(CaO\ 2\ HO) +$
$2\ SO^3\ CaO + CO^2$

$PO^5(CaO\ 2\ HO) + 2\ CO^2\ NaO = PO^5(2\ NaO\ HO)$
$+ CO^2\ CaO + CO^2$
$+ HO$

En décomposant le Phosph. de Chaux des os en présence de SO^3 $NaO + C$ on a le Phosph. de Soude

qui en renferme souvent des proportions très notables d'AsO^3 et d'AsO^5 (suivant les circonstances et suivant la présence d'un excès de SO^2 ou de NO^4 dans les chambres de plomb dans lesquelles on a fabriqué le SO^3HO industriel) car les pyrites qui servent aujourd'hui à la fabrication d'une grande quantité de SO^3HO du commerce, renferment souvent des quantités très notables de composés arséniés. Ces acides de l'arsenic contenus dans SO^3HO formeront en présence des sels de chaux, de l'arsénite et de l'arséniate de chaux qui ne sont pas absolument insolubles dans l'eau et qui pourront accompagner le phosphate de soude dans dans une certaine proportion. Pour reconnaître la présence de l'As dans le $PO^5 2NaO.HO$ on acidifie la liqueur par HCl de manière à mettre en liberté AsO^3 et AsO^5, puis on fait bouillir la liqueur avec de l'acide SO^2 de manière à réduire à l'état d'AsO^3 tout l'AsO^5. La réduction terminée on chasse l'excès de SO^2 par une ébullition prolongée et on fait passer dans la solution un courant de HS qui précipite AsO^3 à l'état de AsS^3 précipité jaune orangé (orpiment). On pourrait traiter directement la solution acidifiée avec HCl pur dans l'appareil de Marsh, de manière à transformer les composés arséniés en hydrogène arsénié AsH^3 décomposable par la combustion directe, ou la chaleur rouge en As métallique et en eau.

Réactions. Le $PhO^5 2NaO.HO$ ne sert pas seulement à caractériser les métaux par voie sèche comme le borax, il donne aussi par voie humide des réactions caractéristiques avec certaines dissolutions métalliques, ainsi il donne un précipité blanc avec les sels de bismuth, bleu de ciel avec ceux de cuivre.

Toutes ces précipités paraissent avoir une composition analogue à celle du

phosphate neutre de soude, c.à.d. qu'ils sont à 2 équivts de base et ont pour formule générale $\left.\begin{matrix}PO^2\\M^2H\end{matrix}\right\}O^6$.

Cependant avec les sels d'argent le ppté sera toujours un phosphate tribasique quel que soit le phosphate de soude employé pour la pptation seulement avec les phosphates de soude neutre $\left.\begin{matrix}PO^2\\Na^2H\end{matrix}\right\}O^6$ ou acide $\left.\begin{matrix}PO^2\\NaH^2\end{matrix}\right\}O^6$ la solution prendra une réaction acide tandis qu'elle restera neutre avec le phosphate tribasique $\left.\begin{matrix}PO^2\\Na^3\end{matrix}\right\}O^6$ voici les réactions.

1° $\left.\begin{matrix}PO^2\\Na^2H\end{matrix}\right\}O^6 + \left.\begin{matrix}2NO^4\\Cu^2\end{matrix}\right\}O^4 = \left.\begin{matrix}PO^2\\Cu^2H\end{matrix}\right\}O^6 + \left.\begin{matrix}2NO^4\\Na^2\end{matrix}\right\}O^4$.

2° $\left.\begin{matrix}PO^2\\NaH^2\end{matrix}\right\}O^6 + \left.\begin{matrix}3NO^4\\Ag^3\end{matrix}\right\}O^6 = \left.\begin{matrix}PO^2\\Ag^3\end{matrix}\right\}O^6 + \left(\left.\begin{matrix}3NO^4\\NaH^2\end{matrix}\right\}O^6 = 2\,NO^5HO + NO^5NaO\right.$

formation d'un ppté jaune, liqueur acide.

3° $\left.\begin{matrix}PO^2\\Na^2H\end{matrix}\right\}O^6 + \left.\begin{matrix}3NO^4\\Ag^3\end{matrix}\right\}O^6 = \left.\begin{matrix}PO^2\\Ag^3\end{matrix}\right\}O^6 + \left(\left.\begin{matrix}3NO^4\\Na^2H\end{matrix}\right\}O^6 = 2NaO.NO^5 + NO^5HO\right.$ même formation de ppté jaune, liqueur acide.

4° $\left.\begin{matrix}PO^2\\Na^3\end{matrix}\right\}O^6 + \left.\begin{matrix}3NO^4\\Ag^3\end{matrix}\right\}O^6 = \left.\begin{matrix}PO^2\\Ag^3\end{matrix}\right\}O^6 + \left.\begin{matrix}3NO^4\\Na^3\end{matrix}\right\}O^6$ ppté jaune, liqueur neutre.

Le pyrophosphate neutre $PO^5, 2NaO$ obtenu par calcination du phosphate neutre $PO^5, 2NaO\,HO$ donne avec NO^5AgO un ppté blanc et la liqueur reste neutre. $\left.\begin{matrix}PO^3\\Na^2\end{matrix}\right\}O^4 + \left.\begin{matrix}2NO^4\\Ag^2\end{matrix}\right\}O^4 = \left.\begin{matrix}PO^3\\Ag^2\end{matrix}\right\}O^4 + 2\left.\begin{matrix}NO^4\\Na^2\end{matrix}\right\}O^4$.

Le pyrophosphate acide donne aussi un ppté blanc et la liqueur devient acide. $\left.\begin{matrix}PO^3\\NaH\end{matrix}\right\}O^4 + \left.\begin{matrix}2NO^4\\Ag^2\end{matrix}\right\}O^4 = \left.\begin{matrix}PO^3\\Ag^2\end{matrix}\right\}O^4 + \left.\begin{matrix}2NO^4\\NaH\end{matrix}\right\}O^4$.

Enfin le métaphosphate obtenu par calcination prolongée du phosphate acide $PO^5NaO.2HO$ (qui perdant d'un 1er HO devient pyrophosphate acide $PO^5NaO\,HO$) donne avec les sels d'argent un ppté jaune et la liqueur reste neutre. $\left.\begin{matrix}PO^4\\Na\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}NO^4\\Ag\end{matrix}\right\}O^2 = \left.\begin{matrix}PO^4\\Ag\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}NO^4\\Na\end{matrix}\right\}O^2$.

$3SO^3 . CuO + PO^5(2NaO\,HO) = PO^5(3CuO . HO) + 2SO^3NaO$
SO^3HO

$3NO^5AgO + PO^5 . (2NaO\,HO) = PO^5 3AgO + 2NO^5NaO +$
NO^5HO

Et en général $PO^5 2NaOHO + \bar{A} + \overset{+}{B} = PO^5(\overset{+}{B}) + \bar{A}NaO$

acide base

Le Métaphosphate est plus fusible que le Phosphate $+\bar{A}$

Il donne la réaction avec AmO (sel de Phosphore):

$$\left.\begin{array}{l} PO^5NaO . AmO\,HO . \\ 3SO^3MnO \\ \boxed{PO^5(NaO)}AmO . HO \\ \quad\downarrow \quad \downarrow \end{array}\right\} = \begin{array}{l} PO^5(3MnO) \\ SO^3NaO \\ SO^3AmO \\ SO^3HO \end{array}$$

Chlorure de Sodium NaCl.

Ce réactif sert toujours au titrage et au dosage volumétrique des solutions d'argent.
Le NaCl du commerce n'est pas pur, il renferme des sels magnésiens et surtout du MgCl qui le rend déliquescent. Pour obtenir un sel chimiquement pur, on fait passer un courant de gaz HCl pur dans une solution concentrée de sel du commerce, le NaCl étant insoluble dans une solution saturée de HCl se dépose à l'état cristallin, tandis que MgCl reste dans la solution. On jette le dépôt sur un entonnoir et on le lave avec de l'eau distillée tant que celle-ci s'écoule acide.

Préparation. Extraction industrielle du sel marin.

Le NaCl se retire ou bien des eaux de la mer, ou bien du sel gemme.
1. Extraction des eaux de la mer. α. Dans les pays froids on obtient le NaCl en amenant les eaux de la mer dans des bassins particuliers dans lesquels on les laisse exposées à une basse température. L'eau se congèle en grande partie et les sels restent en dissolution dans le reste de l'eau à l'état de solution très concentrée qui cristallise au bout de quelque temps.
β. Dans les climats tempérés ou chauds, comme le midi de la France on utilise la chaleur de l'atmosphère. L'eau de la mer est amenée dans de grands bassins de peu de profondeur où elle se concentre par évaporation. Bientôt par suite de l'évaporation spontanée il y a dégagt. du CO² que l'eau tenait en dissolution et par suite de ce départ, le bicarbonate ferreux

et le $CaO.CO^2$ tenus en dissolution à la faveur de CO^2 se déposent. De plus le bicarbonate ferreux s'oxyde à l'air et produit du $Fe^2O^3.HO$ qui colore en jaune le dépôt formé. L'évaporation continuant, il y a formation d'un second dépôt, de sulfate de chaux hydraté auquel succède au fur et à mesure que la solution se concentre, du NaCl marque pur. Ce sel cristallise pur dans la solution marquant de 15° à 20° Baumé. Au delà de 20° le NaCl qui se dépose devient déjà impur et est accompagné de MgCl et de $MgO.SO^3$. Quand la solution marque 35 B. il se dépose un mélange de SO^3KO et de SO^3MgO. Enfin en dernier lieu on voit se former la cristallisation des sels les plus solubles MgCl et KCl.

2. Extraction des Salines. Pour extraire le sel gemme des salines on fait passer de l'eau dans des puits que l'on creuse dans les salines et quand l'eau est saturée de produits salins, on la dirige dans les bâtiments de graduation. Ce sont d'immenses piles rectangulaires de fagots, orientés suivant la direction du vent régnant et du haut desquelles on fait tomber continuellement de l'eau salée. Celle-ci ruisselle le long des fagots, s'étale en nappes minces et présente au vent une large surface. Le résultat de cette 1re évaporation spontanée est un dépôt de CO^2FeO et de $CaO.CO^2$. Les eaux sont ensuite conduites dans de vastes chaudières en tôle forte. Au bout de 1 à 1½ jour d'ébullition, il y a dépôt de SO^3CaO anhydre cette fois et non hydraté comme celui de l'évaporation spontanée et de plus combiné à du $NaO.SO^3$ en sel double $\left.\frac{SO^4}{(Ca.Na)}\right\}O^4$. Cette partie de l'opération se nomme Schlottage et le sel double celui de Schlott.

Cl Mg	Cl Mg + Cl K
Cl K - Cl Mg - SO^3 MgO	Cl K + Cl Mg + SO^3 MgO
Cl Na	Cl Na
SO^3 NaO + SO^3 CaO	3 CaO. HO
CO^2 FeO + CO^2 CaO	CO^2 CaO + Fe^2O^3
Dépôt des Eaux des Salines	Dépôt des Eaux de Mer

Au bout de 3 jours de concentration, la majorité du NaCl a cristallisé. Plus loin il commence à devenir impur après cristallisation simultanée des sels magnésiens. On voit donc que si les concentrations ne sont pas conduites avec soin et si les eaux-mères ne sont pas enlevées en temps utile, le produit qui se dépose devient plus ou moins impur. Quant à ces dépôts successifs ils ne sont pas perdus pour le fabricant; ainsi le 1er dépôt de $MgO.SO^3$ et de NaCl et de MgCl est redissous dans la quantité d'eau strictement nécessaire et évaporé; $MgO.SO^3$ et NaCl se déposent et MgCl reste dans les eaux-mères. Le dépôt de $MgO.SO^3$ et de NaCl est redissous dans le moins d'eau possible et porté à 80°; à cette tempér: il y a double décomposition, formation de $NaO.SO^3$ et de MgCl. Par concentration le $NaO.SO^3$ se dépose et MgCl reste en solution. Le 2e dépôt de SO^3KO et de $MgO.SO^3$ est utilisé dans la préparation de CO^2KO. On le soumet en effet à la calcination avec du C et du $CO^2.CaO$, le $SO^3.KO$ devient $CO^2.KO$ (procédé Leblanc). SO^3MgO devient CO^2MgO qui reste répandu dans le produit de la calcination. Le CO^2KO obtenu par lessivage et évaporation.

Enfin le 3e dépôt (KCl et MgCl) est redissous dans la plus petite quantité d'eau possible, par évaporation il y a dépôt de KCl, le MgCl reste dans les eaux-mères. Dans ces dernières années, on a trouvé en Prusse une nouvelle mine de sel gemme, c'est la saline de Stassfurt entre Magdebourg et Halberstadt. Cette saline est fort intéressante au point de vue géologique, car elle constitue un dépôt, formé de couches différentes et superposées à peu de chose près dans le même ordre dans lequel se forment les dépôts par l'évaporation de l'eau de la mer.

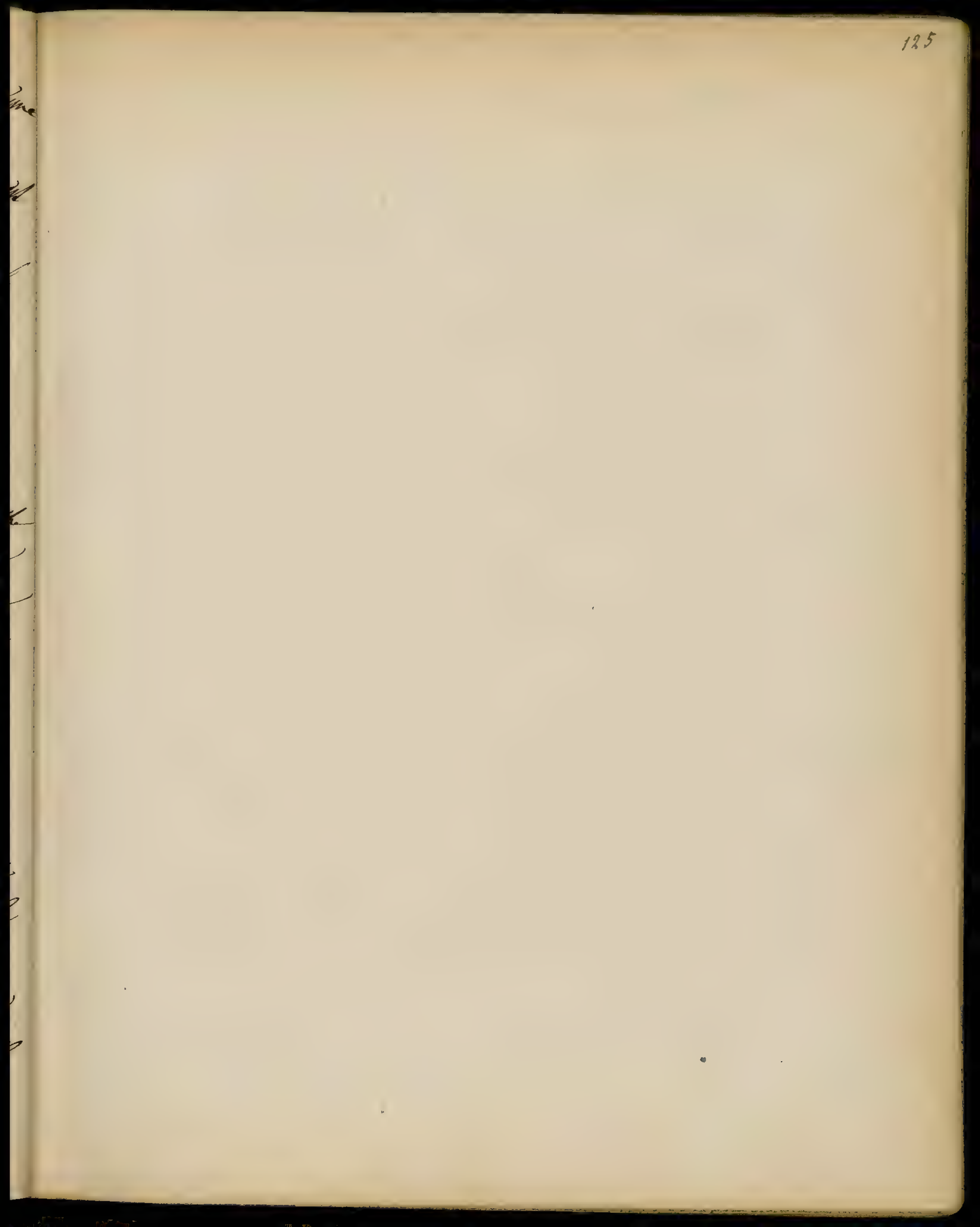
La couche inférieure est de NaCl, puis vient une couche de SO^3CaO anhydre, une 2e couche de NaCl presque chimiquement pur; au-dessus de cette dernière s'est déposé un mélange de $MgO.SO^3$, de NaCl et de MgCl, enfin la couche supérieure est un mélange de KCl et de MgCl. La seule différence qui existe entre ce dépôt naturel et ceux de l'évaporation dans les marais salants, c'est que dans ceux-ci les sulfates sont hydratés, tandis que dans les salines de Stassfurt ils sont anhydres, comme ceux obtenus par l'évaporation à l'aide de la chaleur artificielle.

Différentes opinions ont été émises pour expliquer la formation de ce dépôt.

Opinion de Reichhardt. Il pense que cette couche a pour origine un vaste bassin d'eau salée qui aurait existé en cet endroit; mais comme cette couche a près de 1024 pieds allemands de hauteur et que l'expérience a appris que 0m.01 de dépôt représente presque 1 M. d'eau salée, il faudrait supposer une couche d'eau de près de 20.000 M. c.à.d. de plus 2 de la somme de l'élévation de la plus haute montagne et de la plus grande profondeur de l'Océan ce qui est loin d'être admissible.

M. Bischoff suppose que les eaux ont été amenées en cet endroit par un lac intérieur communiquant avec la mer.

M. Fuchs, ingénieur de Strasbourg chargé d'étudier la question au point de vue théorique, a reconnu que le dépôt était d'origine ignée, dont la formation a eu lieu dans des conditions analogues à celle de la formation de l'acide borique dans les terrains volcaniques de la Toscane. Il donne comme preuve de cette théorie le fait suivant: c'est qu'on trouve éparpillé dans toutes les couches du borate magnésien en quantité notable.



Partant de la présence de ce sel et des nombreux sels anhydres dans les mines de Stassfurt, présence qu'il est presque impossible d'expliquer par les théories précédentes. M. Biscks admet qu'il s'est produit en cet endroit par une cause volcanique (p. ex. une fissure large et profonde) la mer qui couvrait cette partie de la terre à cette époque, vint remplir les fissures se trouvant à une tempér. très élevée, d'où évaporation rapide et dépôt successif.

Sels de Baryte.

Les sels de baryte qui servent de réactifs sont le chlorure de baryum, le nitrate de baryte. Ces sels se préparent à l'aide de 2 composés naturels le carbonate de baryte et le sulfate de baryte (Spath pesant).

Préparation du BaCl. Le CO^2BaO sert à préparer les sels solubles de baryum. Soit en effet à préparer le chlorure de baryum: nous dissolvons le CO^2BaO du commerce dans HCl également du commerce, dégagt. de CO^2 formation de BaCl. Mais CO^2BaO renferme ordt. comme impureté du carbonate de fer qui se dissout égalt. à l'état de chlorure de fer, sel dont HCl contient déjà de notables proportions, de plus il y a excès de HCl.

Séparation du fer. Après avoir fait passer un courant de Cl dans la solution pour faire passer tout le fer à l'état de Fe^2Cl^3, on fait bouillir. Si la solution est parfaitement neutre, une ébullition prolongée suffira pour décomposer le Fe^2Cl^3 presque entièrement en Fe^2O^3 et en HCl. $Fe^2Cl^3 + 3HO = Fe^2O^3.3HO + 3HCl$.
Mais si elle est plus ou moins acide, il sera indispensable d'ajouter pendant

ébullition au liquide du CO^2BaO pur et obtenu par pptation. Dans ces conditions, une courte ébullition suffit pour pptér tout le fer.

$$Fe^2Cl^3 + 3(BaO.CO^2) + 3HO = \frac{Fe^2}{H^3}\Big\}O^6 + 3CO^2 + 3BaCl.$$

Cette pptation est donc accompagnée d'un dégagᵗ de CO^2 et de production de BaCl. On filtre et la liqueur sera complètᵗ débarrassée de fer, ce qu'on reconnaîtra à l'aide du $AzH^4S.HS$ qui ne donnera même pas une coloration verte, en tout cas pas de pptᵉ, si la solution est exempte de fer. Au lieu d'employer du $BaO.CO^2$ pur pour pptér le fer, rien n'empêche de procéder comme il suit. On prend une certaine partie de BaCl obtenue par dissolution du CO^2BaO impur dans HCl et on la ppte par du $NaO.CO^2$, on obtient ainsi un pptᵉ de $CO^2BaO + CO^2FeO$, ce dernier se convertira bien $Fe^2O^3 3HO$. Le pptᵉ $(BaO.CO^2 + Fe^2O^3 3HO)$ lavé et séché peut servir avantageusement à la purification du BaCl restant. On fait bouillir la solution impure de BaCl, après avoir fait passer un courant de Cl et on y ajoute le pptᵉ de $BaO.CO^2$ contenant du $Fe^2O^3 3HO$, ce dernier restera complètᵗ inerte et $BaO.CO^2$ seul réagira sur Fe^2Cl^3 contenu dans la liqueur comme tout à l'heure et donne du BaCl, du CO^2 qui se dégage et un nouveau pptᵉ de $Fe^2O^3 3HO$ qui viendra s'ajouter à celui que le $BaO.CO^2$ contenait déjà, de sorte qu'ici comme avec $BaO.CO^2$ pur, la solution après ébullition sera du BaCl pur et par évaporation on obtiendra de beaux cristaux blancs.

2. Un autre procédé consiste à évaporer la solution impure jusqu'à siccité, après avoir à l'aide d'un courant de Cl transformé FeCl en Fe^2Cl^3,

$$\left.\begin{array}{l}Cl\,Ba \\ Cl^2 fe^2 \\ Cl\end{array}\right\} \left.\begin{array}{l}Cl\,Ba^{\times} \\ Cl^3 fe^2\end{array}\right\} + 3\,CO^2 BaO = \begin{array}{l}Cl\,Ba^{\times} \\ 3\,CO^2 \\ 3\,Cl\,Ba \\ fe^2O^3\end{array}$$

ceci arrive si BaO. CO² est pur ; s'il est impur on a :

$$\left.\begin{array}{l}Cl\,Ba^{\times} \\ Cl^3 fe^2\end{array}\right\} \left\{\begin{array}{l}3\,CO^2 BaO \\ CO^2 f^2O^3\end{array}\right\} = \begin{array}{l}Cl\,Ba^{\times} \\ 3\,CO^2 \nearrow \\ 3\,Cl\,Ba \\ fe^2O^3 \\ \hline CO^2 fe^2O^3 \\ fe^2O^3 \\ CO^2 BaO\end{array}$$

oxcaline, Fe^2Cl^3 se décompose et laisse comme résidu Fe^2O^3 anhydre, tandis que BaCl ne subit aucune altération; il suffira donc de reprendre par l'eau qui dissoudra BaCl exempt de fer. Ce procédé est moins avantageux que le précédent parceque, pour peu que la calcination soit incomplète, tout le Fe^2Cl^3 n'étant pas décomposé, il y aura toujours dans la solution obtenue ultérieurement des quantités plus ou moins considérables de Fe^2Cl^3.

NO^5 Ba — Un nitrate de baryum pur ne donne pas avec le sulfure ammonique de trouble suivi d'un précipité gris ou noir.

NO^5 BaO. — Le nitrate de baryte s'obtient d'une façon identique, traitez par $BaO.CO^2$ par NO^5HO. Pour peu que NO^5HO soit en léger excès le courant de Cl sera inutile pour suroxyder le NO^5FeO, une simple ébullition amènera dans ce cas la peroxydation complète du sel ferreux, puis ébullition avec $BaO.CO^2$, filtration et cristallisation.

Il est une autre matière première que l'on emploie plus souvent pour la préparation des sels de baryte, c'est le $BaO.SO^3$.

Préparation du sulfate de baryte. — On le calcine avec 1/8 de son poids de charbon; $BaO.SO^3$ est réduit à l'état de BaS plus ou moins mêlé de polysulfure; on reprend par de l'eau le produit de la calcination, de manière à l'épuiser complètement; on filtre et l'on obtient ainsi un liquide jaune, solution de BaS qu'on rapproche par évaporation. Ce liquide possède souvent une teinte foncée due à la présence de FeS maintenue en dissolution en faveur du BaS ou à du S en excès tenu en dissolution à l'état de polysulfure. On traite cette solution par HCl, dégagement de HS, quelquefois dépôt de soufre (dans le cas de présence d'un polysulfure) dans ce cas on fait bouillir la solution

pour amener le soufre à un état granuleux qui rend la filtration et le lavage plus facile. L'ébullition peut aussi avoir pour but de déterminer la pptation du FeS que la liqueur tenait en dissolution, en tout cas elle détermine le dégagt complet de HS et par évaporation on obtient le BaCl pur.

Ba O. HO. **Hydrate de Baryte.** Ce réactif non moins précieux s'obtient en faisant bouillir la solution de BaS avec de l'oxyde de cuivre pur, la liqueur se décolore assez rapidement, tout le soufre se combine au cuivre pour former CuS qui se ppite et le Ba passe à l'état de BaO.HO. $BaS + CuO + HO = CuS + BaO.HO$.
On filtre pour séparer BaO.HO de CuS et de l'excès de CuO, le liquide filtré ne doit plus ppiter en noir par un sel de fer. Si tout le BaS a été décomposé les sels de fer au maximum produiront un ppté de $Fe^2O^3, 3HO$ brun et plus trace de ppté noir. Pour reconnaître la présence de FeS dans ce ppté, on traite par un acide qui dissoudra d'abord $\left.\begin{matrix}Fe^2\\H^3\end{matrix}\right\} O^6$; le ppté noir qui reste, dans le cas de BaS non décomposé, ne tarde pas à se dissoudre dans l'excès d'acide avec dégagt de HS, que l'on constatera par le papier à l'acétate de plomb.
Le liquide filtré et évaporé donnera des cristaux de BaO.HO par refroidisst.

Une des applications de BaO. HO.

Ce réactif sert avantageusement à reconnaître un sulfate de magnésie impur et fraudé par mélange avec NaO.SO³. En effet la solution d'un pareil mélange traité par un excès de BaO.HO donnera un ppté composé de BaO.SO³ et de NaO.HO, la solution contiendra BaO.HO en excès et NaO.HO. On fait passer un courant de CO² qui ppitera la baryte à l'état de BaO.CO², la soude se transformera en NaO.CO² qui restera en dissolution et que

l'on dose par la méthode d'alcalimétrie. Si le sulfate de magnésie était pur de mélange, la liqueur restant après précipitation par $BaO\,HO$, ne laisserait aucun résidu par l'évaporation, il est clair que dans le cas contraire on aura un ppté de $NaO\,CO^2$;

BaO. La baryte anhydre BaO est utilisée par voie sèche pour l'analyse qualitative des silicates alcalins. On chauffant, en effet, à la température du feu de forge un mélange de silicate alcalin et de BaO anhydre, le BaO fixera l'acide silicique et formera un silicate de baryte insoluble avec mise en liberté de l'alcali du silicate. Reprenant par l'eau, on obtiendra un ppté de $SiO^3\,BaO$ et l'alcali entrant en dissolution il sera facile d'en déterminer la nature.
On obtient BaO par calcination du $BaO\,CO^2$ par : dégagt. de CO^2 et résidu de BaO.

Réactifs Calcaires

On emploie : 1° l'oxyde calcaire, anhydre et hydraté.

CaO — a. Chaux vive, oxyde anhydre.

Préparation : La chaux vive s'obtient par calcination du carbonate de chaux, on fait bien de faire cette calcination dans le laboratoire et c'est à tort qu'on emploie fréquemment la chaux fournie par l'industrie, à cause des impuretés qu'elle contient toujours (alumine, silice, magnésie, oxyde ferrique).
La calcination de la chaux dans l'industrie se fait dans de grands fours à chaux dans lesquels on entasse des couches alternatives de calcaire et de charbon de bois ou de houille et auxquels on met le feu de manière à soumettre la

calcaire à une temp: rouge vif pendant un temps assez long.
L'emploi de cette chaux présente de graves inconvénients: veut-on en effet s'en servir pour préparer des sels de chaux, en la dissolvant dans un acide; l'alumine, la magnésie, le peroxyde de fer s'y dissolvent en outre et donnent ainsi un produit très impur; veut-on l'employer pour préparer de la potasse la potasse caustique dissoudra l'alumine, la silice, pour former du silicate et de l'aluminate de potasse qui se retrouveront dans le produit de l'évaporation.

Préparation de CaO pur. Il est donc toujours plus sûr de préparer soi-même la chaux vive en calcinant du marbre blanc en fragments. Cette calcination peut s'opérer dans un creuset de Hesse ou même suivant Berzelius dans une cornue en grès muni d'un tube de dégagt.; seulement dans ce dernier cas il faut une tempre. beaucoup plus élevée et prolongée pendant longtemps et un fourneau à réverbère ne suffira pas à moins qu'on ne fasse intervenir pendant la calcination un courant de vapeur d'eau, voire même d'air seulement; dans l'un et l'autre cas le dégagt. de CO^2 se fera plus facilement et à une plus basse temp: On peut encore préparer du CaO pur par calcination du $CaO.CO^2$ obtenu en précipitant CaCl pur par un carbonate alcalin.

Moyens de reconnaître les impuretés de la chaux vive.

On traite la chaux par du HCl: formation de CaCl seul si la chaux est pure, si elle contient de l'alumine, de la magnésie, du Fe^2O^3 (car le fer qui se trouve dans le calcaire à l'état de $FeO.CO^2$ se suroxyde à la tempé. de la calcination et devient Fe^2O^3) il y a formation d'Al^2Cl^3, de MgCl, de Fe^2Cl^3; la silice

138

$$\left.\begin{matrix} CaO \\ SiO^3 \\ MgO \\ Al^2O^3 \\ fe^xO^x \end{matrix}\right\} + HCl = \frac{SiO^3}{\left.\begin{matrix} Cl\,fe \\ Cl^3Al^2 \\ MgCl \\ Cl\,Ca \end{matrix}\right\}} + Am\,S = \frac{\left.\begin{matrix} Al^2O^3 \\ fe\,S \end{matrix}\right\}\ \text{rival}}{\left.\begin{matrix} Ca\,Cl \\ Mg\,Cl \\ + Am\,S \end{matrix}\right\}} + \bar{O}.AmO = \frac{\bar{O}.Ca}{\begin{matrix} MgO \\ \bar{O}.AmO \\ S\,Am \end{matrix}}$$

$+ PO^5NaO = MgO.AmO.PO^5.$

ou bien calciné $= MgO + HO + PO^5NaO =$ ppté de MgO.

seule est insoluble. Dans le cas où la dissolution par HCl se fait difficilement et où on ne parvient à dissoudre que de faibles traces, on emploie de l'eau régale qui comme HCl dissoudra les bases à l'état de chlorures. Après l'action de l'acide on évapore avec le dépôt qui reste mêlé, à siccité, puis on calcine, on rend ainsi SiO^3 compl^t insoluble et on se débarrasse de l'excès d'acide employé. On reprend par l'eau qui dissout CaCl, MgCl, Fe^2Cl^3, Al^2Cl^3, on filtre et on ajoute AzH^4S qui pp^te Fe^2Cl^3 à l'état de FeS avec dépôt de soufre et Al^2Cl^3 à l'état d'hydrate d'alumine. On filtre, la solution retient MgCl et CaCl plus AzH^4S employé en excès, que l'on chasse par ébullition, ensuite on ajoute de l'oxalate ammonique qui pp^te CaCl à l'état d'oxalate de chaux. On filtre et la solution évaporée est calcinée, on volatilise de cette manière AzH^4Cl produit soluble de la réaction de $C^4Az^2H^8O^8$ sur CaCl, on détruit et on volatilise l'excès d'oxalate ammonique employé et le résidu sera du MgCl, qu'il suffira de reprendre par l'eau et de pp^ter à l'état de phosph. ammon. magnésien.

CaO.HO b. Chaux hydratée. On l'emploie sous forme de solution dans l'eau distillée. Eau de chaux. On la prépare en mettant l'eau en présence avec de la chaux délitée pure; l'eau en dissout environ 0.001. Ce réactif sert à reconnaître la présence d'un carbonate alcalin dans un alcali caustique, ainsi que celle de l'acide carbonique gazeux, seulement il faut agir sur une quantité assez considérable d'eau de chaux à cause de la grande dilution de cette solution.

2. Sulfate de Chaux. Le sulfate de chaux en solution saturée sert ici à déceler les sels barytiques ou de strontiane quand ils se trouvent mélangés à des sels de chaux.

On l'obtient en traitant du $CaCl$ peu par du SO^3HO, formation de SO^3CaO qu'on lave à l'eau distillée bouillante pour enlever le ClH mis en liberté. Quand les eaux de lavage n'ont plus de réaction acide, on met le ppté en contact avec de l'eau distillée, pour obtenir une solution saturée.

Nitrate d'Argent. $AgO.NO^5$

Préparation

On prépare ce sel en dissolvant dans de l'acide nitrique à 33° l'argent monnayé, il se forme ainsi $AgO.NO^5$ en même temps que $CuO.NO^5$. Différentes méthodes sont indiquées pour débarasser le produit du cuivre qu'il contient.

1. On chauffe la solution des 2 sels pour chasser l'excès de NO^5HO, puis quand la liqueur n'a plus de réaction acide on ajoute du HCl (ou du $NaCl$) qui ppte tout l'$AgO.NO^5$ à l'état d'$AgCl$, le nitrate de cuivre restant en solution. On recueille sur filtre et on lave avec soin. On aura de la sorte du $AgCl$ qu'il s'agit de réduire à l'état métallique; différents procédés sont employés à cet effet.

1 a. On peut employer le courant électrique, pour opérer la décomposition de $AgCl$ en Ag qui se rendra au pôle négatif et en Cl qui se dégagera au pôle positif. A cet effet on se servira d'un ou de 2 éléments Bunsen; des fils conducteurs en argent viendront plonger dans le $AgCl$ ou bouilli et opéreront la réduction. Mais il est vrai de dire que le courant électrique ne décompose facilement que des sels en dissolution; pour un composé insoluble, la décomposition ne se fait qu'au point de contact du fil représentant le pôle négatif avec le corps insoluble, aussi peut-on

terminer avec avantage ce fil par une lame d'argent d'une certaine surface et faut-il en outre avec soin de renouveler souvent la surface de contact.

b) Voici un procédé également fondé sur l'action d'un courant électrique, mais plus simple, plus facile à réaliser et donnant en outre un résultat beaucoup plus avantageux.

On introduit dans une capsule de platine du AgCl humide et on y ajoute du SO^3HO étendu de 9 p. d'eau, on place ensuite dans la capsule un vase poreux du SO^3HO étendu, dans lequel on fait plonger une lame de zinc amalgamé. On ferme alors le circuit en mettant en communication à l'aide d'un fil de platine la plaque de zinc et la capsule de platine. Aussitôt AgCl est réduit à l'état d'Ag métallique, qui est spongieux.

c) Le fer et le zinc réduisent avec la plus grande facilité le AgCl humide. Mais la réduction s'accomplit plus facilement encore en présence de HCl ou de SO^3HO. On peut admettre que c'est l'H mis en liberté par l'action du métal sur l'acide qui opère la réduction de AgCl.

4. On peut encore, se fondant sur la facile décomposition du $CuO.NO^5$ à la temp. de fusion du $AgO.NO^5$ supposé la solution bleue ci-dessus et chauffé le résidu de manière à fondre le $AgO.NO^5$ et à le maintenir en fusion pendant quelque temps; le $CuO.NO^5$ se dédoublera en CuO noir et en NO^5 qui se dégagera; il suffira de reprendre par l'eau après refroidissement pour dissoudre le $AgO.NO^5$ qu'on obtiendra cristallisé par évaporation de la solution.

Mais cette opération demande à être conduite avec soin. Si l'on ménage en effet trop la chaleur tout le nitrate de cuivre ne se trouve pas décomposé

la chaleur au contraire est-elle trop forte ou trop prolongée, une partie du $AgO.NO^5$ subira la même décomposition et l'oxyde de cuivre obtenu comme résidu contiendra une certaine quantité d'argent métallique.

On reconnait la présence dans NO^5AgO de $CuO.NO^5$ par la couleur bleue que donne ce métal avec l'ammoniaque et par la coloration rouge vineuse ou si le sel de cuivre est en grande quantité par le pp^té brun-marron qu'il donne avec le cyanure jaune.

Perchlorure de fer. Fe^2Cl^3

Le perchlorure de fer sert à caractériser et à doser les phosphates et les arséniates.

Préparation. On peut l'obtenir 1°. Par voie sèche on fait arriver un courant de Cl sur de la tournure de fer chauffée au rouge. Le fer brûle dans le courant de Cl et devient Fe^2Cl^3 qui se sublime. Ainsi préparé il se présente sous forme de paillettes blanches.

Il faut prolonger pendant longtemps le passage du Cl, sans quoi on risque d'obtenir une chloruration imparfaite, Fe^2Cl^3 serait mélangé de FeCl et de chlorure intermédiaire. Pour reconnaître que tout est à l'état de Fe^2Cl^3, on dissout une portion dans l'eau et on traite par le cyanure rouge qui ne doit pas donner de pp^té bleu.

Ce procédé est peu pratique. Aussi le remplace-t-on généralement par le 2. suivant. On fait digérer dans du HCl du commerce du $Fe^2O^3,3HO$ pp^té

récemment et lavé avec soin, cette digestion exige un temps très long, on a soin d'employer un excès d'oxyde et quand la saturation est complète on jette sur filtre et on obtient une solution rouge qui, si elle est neutre se décomposera par l'ébullition en dégageant du HCl et en abandonnant un chlorure ferrique basique qui se dépose; la présence de HCl en excès empêche cette décomposition.

3. On dissout de la tournure de fer dans de l'acide HCl et on fait passer un courant de Cl dans le chlorure ferreux obtenu de la sorte. Quand la chloruration est terminée, on chauffe pour chasser l'excès de chlore et on évapore à une température qui ne doit pas dépasser 80°.

4. Quelquefois on oxyde FeCl par AzO^5HO et on évapore après oxydation. Ce procédé doit être rejeté comme donnant un chlorure mélangé de beaucoup de nitrate ferrique. En effet.

$$Fe^6Cl^6 + 4(NO^5HO) = Fe^4Cl^6 + Fe^2O^3.3NO^5 + NO^2 + 4HO.$$

Le chlorure ainsi obtenu se dépose en houppes plus ou moins irrégulières au lieu de former de beaux cristaux, comme par les deux méthodes précédentes.

Pour reconnaître la présence de sels ferreux dans le chlorure ferrique, nous avons vu plus haut qu'on traite par le cyanure rouge qui donnera un précipité vert ou du moins une coloration verte dans le cas de FeCl. Ce dernier s'y trouve presque toujours, Fe^2Cl^3 étant très instable et se réduisant par les matières organiques, par le papier même servant de filtre.

Chlorure Stanneux. $SnCl$.

Réactions. Ce réactif est un des agents réducteurs les plus puissants, ainsi il réduit avec la plus grande facilité le bichromate de potasse, les sels ferriques, le per-manganate 2^0K^0 en passant lui-même à l'état de chlorure stannique. Il réduit aussi compl^t et surtout au sein d'une liqueur alcaline l'arsénite et l'arséniate de potasse qui sont l'un et l'autre réduits à l'état métallique, cette réduction se fait à l'ébullition. Il réduit de même les sels mercureux et mercuriques, mettant le Hg en liberté.

Préparation. On prépare le $SnCl$ en dissolvant de l'étain en grenaille dans du HCl. Cette dissolution est toujours pure de sels étrangers, car si même l'étain renfermait des traces de cuivre, l'étain non encore dissous réduit le CuCl à mesure qu'il se formerait. Il suffira donc de laisser un excès d'étain pour obtenir un produit pur.

Bichlorure de Platine $PtCl^2$.

Préparation. Pour obtenir le $PtCl^2$, on part des résidus de platine qu'on traite par l'eau régale; pour obtenir une dissolution complète, il faut chauffer pendant 10 à 15 jours dans un bain de sable. Il entre toujours en dissolution une certaine quantité de cuivre. La solution obtenue sera donc un mélange de $PtCl^2$ et de $CuCl^2$. Pour séparer ce dernier on traite la solution par du KCl qui pr^{ite} le platine sous forme de chloroplatinate de potasse, pp^{té} jaune cristallin, tous les métaux étrangers ainsi que le KCl en excès restent en dissolution. On recueille le pp^{té}

L'As SO^2 est moins réducteur que le Sn^2Cl car en versant l'iodure dans le liquide jaunit = sulfure stannique + S + HS

per... $\frac{Cl}{KO}$

$$Mn^2O^2.O^5.KO + 5\begin{matrix} Cl & Sn \\ H & O \text{ ou } HO \\ & O \\ 2\ Cl & \\ H & \\ Cl & \\ H & \end{matrix} = \begin{matrix} 5(ClH\ SnO^2) \\ + 2(ClH.MnO) \\ + ClH\ KO \end{matrix}$$

Si on admet que l'O oxyde directement Sn Cl en $SnCl^2$

$$Cl^2Sn.ClH + O = Cl^2Sn$$

$$Mn^2O^2.O^5\ KO + \begin{matrix} 5\ Cl\ Sn \\ 5\ Cl\ H + O^5 \\ Cl^2H^2 \\ Cl\ H \end{matrix} = \begin{matrix} 5(Cl^2Sn) \\ 2(ClMn) + 2HO \\ ClK + HO \end{matrix}$$

2) $Cl^2fe^2 + Cl\ Sn = Cl^2fe^2 + SnCl^2$
$\quad Cl \rightarrow$

3) $\begin{matrix} KO.CrO^3 \\ KO.CrO^3 \end{matrix} + \begin{matrix} 3\ Cl\ Sn \\ 3\ ClH \end{matrix} = \begin{matrix} 3\ Cl^2Sn + 3HO \\ + Cr^2O^3\ 3(HCl) \\ ClK + HO \end{matrix}$

3) $\left.\begin{matrix} ClHg \\ ClHg \end{matrix}\right\} + Cl\ Sn = Cl\ Hg^2 + SnCl^2$

mais $Hg^2Cl + SnCl = Hg^2 + SnCl^2$

4) avec SO^2 on a : $SO^2 + \begin{matrix} Cl & Sn \\ H & O \end{matrix} = 2(ClH.SnO^2)$

Il y a S qui avec HCl = Cl + HS qui avec Sn Cl

$$\begin{matrix} Cl^2Sn \\ Cl.Sn \end{matrix} + 3HS - SnS^2 + SnS = SnCl^2 +$$

sur filtre, on le lave avec soin et on le calcine, le chloroplatinate est décomposé en HCl et en $PtCl^2$ qui perd successivement ses deux Cl; il restera donc du platine mélangé de HCl dont une partie se volatilise pendant la calcination et dont l'autre partie s'enlève par lavages à l'eau distillée; le résidu de platine est dissous dans l'eau régale à l'état de $PtCl^2$, la dissolution est de nouveau précipitée par AzH^4Cl à l'état de chloroplatinate ammonique; le précipité lavé est calciné à son tour; il y aura destruction du chlorure double ($PtCl^2AzH^4Cl$) volatilisation d'AzH^4Cl et réduction de $PtCl^2$ à l'état de Pt pur, qui par une nouvelle dissolution dans l'eau régale donnera un $PtCl^2$ chimiquement pur, d'un jaune pur, la solution est évaporée avec précaution pour chasser l'excès d'acide.

Impuretés. Un bichlorure de platine qui renferme du $CuCl$ donne avec l'ammoniaque une coloration verte, due au mélange des couleurs jaune ($PtCl^2$) et bleu (bleu céleste).

Acide Chlorhydrique HCl.

L'acide chlorhydrique est un réactif très-employé, il sert à la dissolution des minéraux et d'une foule de précipités obtenus dans de nombreuses réactions, tels que les oxydes, les sulfures.

Préparation. Tel qu'on l'obtient dans les arts par le procédé industriel décrit par Regnault, c'est un produit jaune impur. C'est le résultat de la réaction de l'acide sulfurique concentré sur le chlorure sodique.

Dans cette opération on ne se sert que d'un seul four alimenté par un seul foyer, cette opération était donc intermittente, puisque après

chaque opération, il fallait laisser aux cornues le temps de se refroidir pour pouvoir en retirer le sulfate de soude produit et opérer un nouveau chargement, d'où perte de temps et du combustible qui sera exigé ultérieurement pour réchauffer de nouveau le four.

Aussi l'emploi des fours à distillation continue est-il un grand progrès et réalise-t-il une grande économie et de temps et de combustible dans la fabrication.

Deux fours collatéraux chauffés par un même foyer communiquant avec un même tuyau de dégagt, par lequel s'échappe le gaz HCl avec la fumée du foyer et vient se rendre dans une série de bonbonnes où il se condense, en laissant la fumée se dégager par une cheminée très élevée. Ces deux fours, en briques, sont disposés de cette sorte que l'on peut concentrer toute la chaleur sur l'un ou l'autre des fours, en réglant convenablement le tirage. On peut encore les disposer de telle sorte que le second four se trouve chauffé par le gaz et la fumée qui se dégagent du premier, ce qui constitue une grande économie de combustible. Dans ce dernier cas, lorsque l'on n'obtient plus de dégagt de gaz on ralentit le feu qui alimente le four de devant seul, on retire par une portière latéral le $NaO\,SO^3$ formé, puis on fait passer le mélange du four de derrière dans celui de devant, au moyen d'une porte de communication, on charge à nouveau le second four et l'on chauffe plus vivement.

Dans le 1er cas pendant qu'on concentre toute la chaleur sur l'un des

Ce n'est pas $ClNa + SO^3HO = SO^3NaO + HCl$

Mais 1°/ $ClNa + \left\{ \begin{matrix} SO^3HO \\ SO^3HO \end{matrix} \right\} = \left. \begin{matrix} SO^3NaO \\ SO^3HO \end{matrix} \right\} + HCl$

2°/ le bisulfate se décompose $\left\{ ClNa + \begin{matrix} SO^3NaO \\ SO^3HO \end{matrix} \right\} = 2SO^3NaO + HCl$

ou en types 1) $\left. \begin{matrix} S^2O^4 \\ H \\ H \end{matrix} \right\} O^4 + \left. \begin{matrix} Cl \\ Na \end{matrix} \right\} = \left. \begin{matrix} Cl \\ H \end{matrix} \right\} + \left. \begin{matrix} S^2O^4 \\ Na \\ H \end{matrix} \right\} O^4$

2) $\left. \begin{matrix} S^2O^4 \\ Na \\ H \end{matrix} \right\} O^4 + \left. \begin{matrix} Cl \\ Na \end{matrix} \right\} = \left. \begin{matrix} Cl \\ H \end{matrix} \right\} + \left. \begin{matrix} S^2O^4 \\ Na \\ Na \end{matrix} \right\} O^4$

A Dieuze on a condensé HCl par une pluie de

$HCl + SCa + S^2O^2CaO = SH + SO^2 + S + CaCl$

mais $2HS + SO^2 = 3S + 2HO$ soufre qui est très beau

L'Ac. HCl se dégage dans bien des conditions

$NaCl + SiO^3 + HO =$

ou $Al^2O^3 =$

$NaCl + 3SO^3Al^2O^3 =$

$NaCl + Sfe + HO = fe^2O^3SO^3 + HCl$

fours l'autre se refroidit assez pour pouvoir recevoir un nouveau chargement de NaCl et de SO^3HO, après sortie du sulfate de soude formé.

L'opération comme l'on voit est continue, mais un reproche à faire à ce procédé, c'est la condensation imparfaite du gaz qui est entraîné en assez notable quantité par la fumée du foyer et se dégage avec elle, Mais cette perte de gaz est largement compensée par l'économie faite sur le combustible.

Dans ces derniers temps on a imaginé de remplacer SO^3HO par un composé capable d'en fournir, on emploie dans ce but les pyrites de fer n'ayant pas été suffisamment décomposées dans la préparation de SO^3HO et que l'on chauffe au rouge dans un tube de porcelaine après les avoir préalabt. mélangées à du NaCl; on y fait ensuite passer un courant de vapeur d'eau, qui transforme le NaCl en NaO qui se combine au soufre et en HCl qui se dégage.

On emploie de même les résidus de la préparation de l'alun, renfermant un excès de sulfate d'alumine et de SO^3HO que l'on mélange à du NaCl et que l'on soumet ensuite à un courant de vapeur d'eau en les chauffant au rouge dans un tube en grès ou en terre réfractaire.

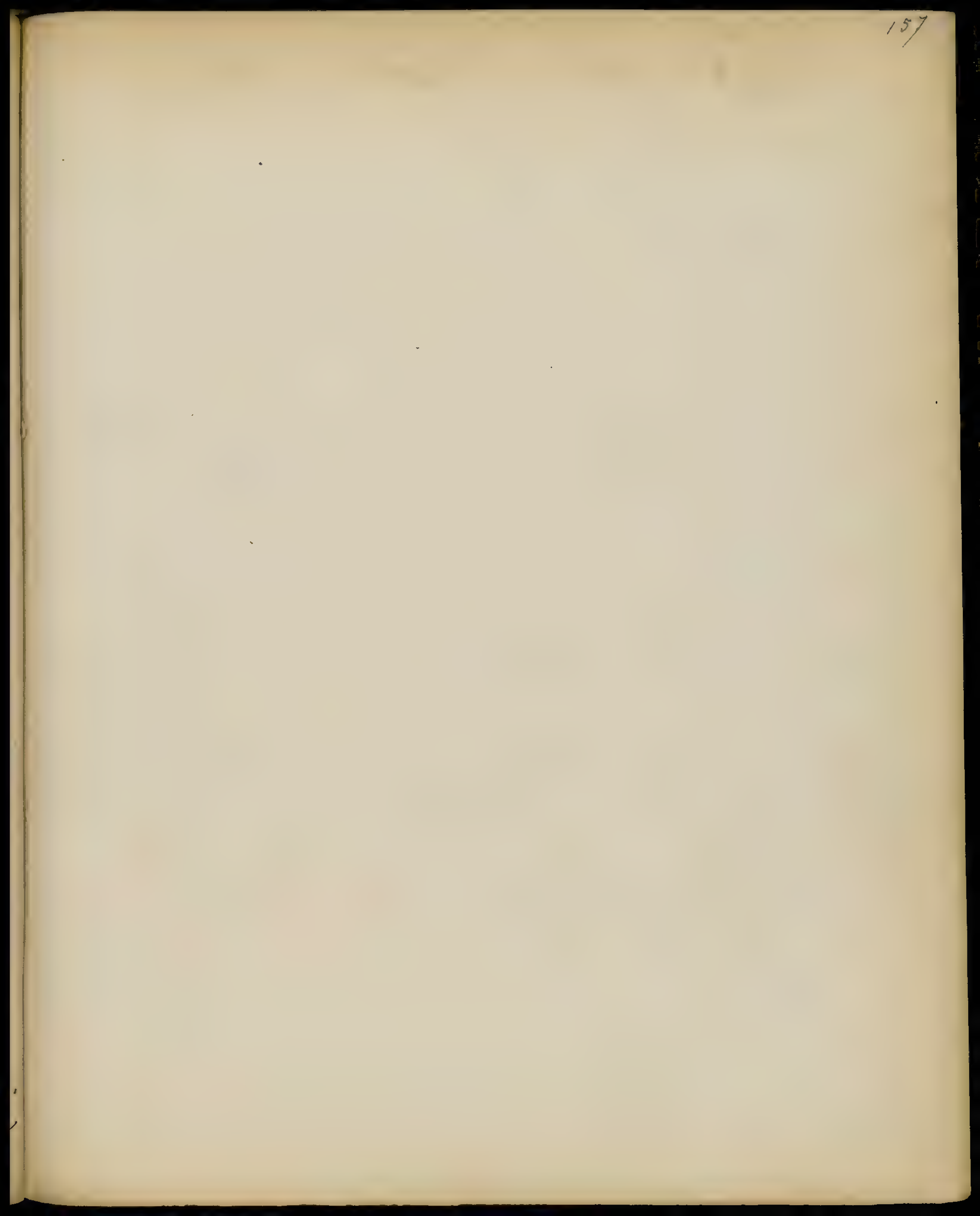
Enfin si on chauffe à une température élevée un mélange de $MgO.SO^3$ et de NaCl, il y a double décomposition, formation de $NaO.SO^2$ et de MgCl. si ensuite on fait passer un courant de vapeur d'eau sur le mélange, il y aura formation de MgO et dégagt. de HCl.

Préparation de l'acide chlorhydrique pur.

1. L'acide chlorhydrique du commerce contient du fer qui le colore en jaune, il contient en outre de l'arsenic à l'état de chlorure. Le fer provient des cornues employées dans sa préparation, l'arsenic tiré à l'origine soit de SO^3HO, soit des pyrites employées dans sa préparation. Pour le débarrasser du fer, une simple distillation suffira, pourvu qu'on ménage le feu, en effet le FeCl reste dans la cornue. Il n'en est pas de même pour $AsCl^3$ pour la séparation duquel on a imaginé différents moyens.

a. On dilue l'acide avec une certaine quantité d'eau. L'$AsCl^3$ au contact de l'eau devient AsO^3: $AsCl^3+3HO=AsO^3+3HCl$. On y fait passer un courant d'HS qui précipite AsO^3 à l'état de AsS^3, on filtre. Puis on ajoute du Fe^2Cl^3 pour se débarrasser de l'excès de HS tenu en dissolution dans HCl. formation de FeCl, de HCl et dépôt de S. $Fe^2Cl^3+HS=Fe^2Cl^2+HCl+S$
Le liquide ainsi obtenu est distillé, on rejette les premières portions et les derniers produits qui passent sont de l'HCl exempt d'arsenic.

b. On ajoute à l'acide du commerce une certaine quantité d'eau qui transformera $AsCl^3$ en AsO^3; puis le mélange étant chauffé dans une cornue on ajoute une petite quantité de chlorate de potasse en solution par un tube en S; ClO^5KO se décompose, formation de KCl et mise en liberté de 6 O qui se portent sur 3 AsO^3 pour le changer en 3 AsO^5 qui est fixe et restera comme résidu de la distillation. Si on mettait trop de $KO.ClO^5$, l'oxyg. en excès réagirait sur HCl, s'emparerait de son H et du Cl serait mis en liberté. Aussi fait-on traverser à la vapeur de HCl un tube en U rempli de tournure de cuivre qui retient le Cl qui aurait pu se dégager.



$5\,AsO^3 + 2\,ClO^5 = 5\,(AsO^5) + 2\,Cl$ qu'on enlève avec le cuivre

2. Mais il est plus sûr d'employer du NaCl purifié par des cristallisations successives et de les traiter par du SO^3HO exempt d'arsenic.

La réaction complète se compose de 2 instants.

1er Instant. 2 éq.ts de SO^3HO réagissent sur un équiv.t de NaCl, formation de HCl qui passe à la distillation et de bisulfate de soude.

$$\left.\begin{matrix} SO^3\cdot HO \\ SO^3\cdot HO \end{matrix}\right\} + NaCl = \left.\begin{matrix} SO^3\cdot NaO \\ SO^3\cdot HO \end{matrix}\right\} + HCl.$$

2e Instant. Vers la fin de la réaction, la température s'élevant, le bisulfate réagit à son tour sur un 2e équiv.t de NaCl, dégag.t d'un nouvel équiv.t de HCl et formation de sulfate neutre.

$$\left.\begin{matrix} SO^3\cdot NaO \\ SO^3\cdot HO \end{matrix}\right\} + NaCl = \left.\begin{matrix} SO^3\ NaO \\ SO^3\ NaO \end{matrix}\right\} + HCl.$$

Et par notation typique

1er inst. $\left.\begin{matrix} S^2O^4 \\ H.H \end{matrix}\right\} O^4 + \left.\begin{matrix} Na \\ Cl \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} S^2O^4 \\ H.Na \end{matrix}\right\} O^4 + \left.\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right\}$

second inst. $\left.\begin{matrix} S^2O^4 \\ H.Na \end{matrix}\right\} O^4 + \left.\begin{matrix} Na \\ Cl \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} S^2O^4 \\ Na^2 \end{matrix}\right\} O^4 + \left.\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right\}.$

Dans les laboratoires la décomposition du NaCl se fait dans de grandes cornues en verre, le gaz traverse 2 flacons laveurs destinés à retenir le SO^3HO qui pourrait être entraîné et se rend ensuite dans le flacon récipient par un tube qui ne doit plonger que de quelques m.mètres dans l'eau distillée de ce flacon, car le gaz en s'y dissolvant augmente considérablement le volume et la densité du liquide. De plus comme HCl en se dissolvant dans l'eau élève considérabl.t la température, on fait bien d'entourer le flacon récipient d'un mélange réfrigérant. On fait passer HCl jusqu'à refus.

Impuretés. Examen de HCl. 1° Un HCl pur ne doit pas laisser de résidu par évaporation sur une lame de platine. 2. Étendu d'eau et saturé par l'ammoniaque (petit à petit) il ne doit pas donner de coloration. 3° Il ne doit pas décolorer le sulfate d'indigo ce qui indiquerait la présence du Cl. Quand on doute encore on ajoutant une feuille d'or à HCl suspect, le Cl l'attaque en forme du Au^2Cl^3 qui après filtration de la solution donne avec SnCl du pourpre de Cassius (dans liq. peu acide.)
4. Traité par un peu de Cu en présence de SO^3HO étendu, il ne doit pas y avoir dissolution de ce métal, car dans ces conditions le cuivre ne se dissout qu'à la faveur des produits nitreux. (La dissolution filtrée ne devra donner de coloration rouge ou brune avec le cyanure jaune, ni bleu céleste avec AzH^4O.)
5. Il ne doit pas donner de ppté avec BaCl, ce qui exclut la présence de SO^3HO. Il faut avoir soin de diluer l'acide, le BaCl étant lui-même insoluble dans HCl concentré, et pouvant être pptée de la solution aqueuse concentrée par HCl, sous forme de poudre cristalline.
6. Il ne devra pas décolorer le permanganate ou le bichromate de potasse ce qui indique l'absence de SO^2, qui aurait pu se former par réaction des matières organiques, souillant q.q.f. le NaCl, avec SO^3HO
7. Recherche du fer. L'acide est évaporé à siccité, le résidu repris par l'eau puis traité par le cyanure jaune, ppté blanc bleuissant à l'air dû à la présence de FeCl ou bleu s'il y a Fe^2Cl^3. (On pourrait ajouter q.ques gouttes de AzO^5HO avant l'évaporation, transformat. de FeCl en Fe^2Cl^3 (ppté bleu avec cyan.)
8. Recherche de l'arsenic. On reprend le produit de l'évaporation à sec par

<u>S6?</u> Ou bien $3HCl + Zn + SO^2 + ~~H~~^2 = SH + ZnCl + 2HO$

(qui noircit le pap. d Pb.

Hyadulle sor $\left.\begin{matrix} SO^3 NaO \\ SO^3 NaO \end{matrix}\right\} + ClH = HO + Cl$

As y est à l'état d'$AsCl^3$ car $AsO^3 + H^3Cl^3 = H^3O^3 + AsCl^3$

$$\left.\begin{matrix} 3\,Fl\,Ca \\ Si\,O^3 \\ 3\,SO^3HO \end{matrix}\right) = 3\,FlH +$$

un peu d'eau aiguisée de HCl pur, qui dissoudra facilement AsO^3 ou AsO^5, on traite par HS qui donnera immédiatement un ppté jaune de AsS^3 si l'arsenic y existe à l'état d'AsO^3, mais si c'est de l'AsO^5, il faut attendre assez longtemps pour que le ppté de sulfure d'arsenic se produise. Dans ce cas il vaut mieux réduire préalablt. AsO^5 en AsO^3 par SO^2 et puis seulement traiter par HS.

Mais il est toujours plus sûr d'employer l'appareil de Marsh.

Acide Hydrofluosilicique. $2SiFl^3.3HFl$.

Préparation — Cet acide se prépare en traitant du fluorure de silicium par l'eau

$$3Fl^3Si + 6HO = 2SiFl^3.3HFl + SiO^3.3HO.$$

Prépt. de $SiFl^3$ — Pour obtenir $SiFl^3$, on fait réagir du SO^3HO sur du $CaFl$ en présence de la silice. $3(SO^3HO) + 3CaFl = 3(CaO.SO^3) + HFl$ lesquels 3 éq. de HFl réagiront aussitôt formés sur 1 éq. de SiO^3 pour former $3HFl + SiO^3 = SiFl^3 + 3HO$.

Ce fait pourrait paraître paradoxal, mais la manière dont on opère ici est tout à fait différente des circonstances qui présidaient à la réaction première. Le résultat final de la réaction de SO^3HO sur $CaFl$ et SiO^3 est donc de $SiFl^3 + 3(SO^3.CaO.HO)$ sulfate de chaux hydraté.

D'après les nouvelles formules on doit représenter le fluorure de silicium par Fl^4Si^{IV}; le silicium étant tétratomique alors réagissant sur l'eau il forme $2Fl^4Si^{IV} + H^{\delta}O^{\delta} = \left.\begin{matrix}Si^{IV}\\H^4\end{matrix}\right\}O^{\delta} + \left.\begin{matrix}Si^{IV}Fl^4\\H^4Fl^4\end{matrix}\right\}$ Il y a donc une véritable double décomposition en vertu de laquelle un Si prend la place de 4H et réciproqt. Voici la formation d'un hyd. tétratomique d'acide silicique hydraté, et cette

et du composé $SiFl^4 \cdot H^4Fl^4$ de l'autre, composé qui se combinant à une nouvelle quantité de $SiFl^4$ formera en fin de compte le composé $2(SiFl^4)H^4Fl^4$ ou $2\left(\begin{matrix}Fl^2H^2\\ Fl^4Si^{III}\end{matrix}\right)$.

On admet actuellement la formule Fl^4Si au lieu de Fl^3Si, car le poids atomique du Si a été changé dans ces derniers temps, ainsi pour le chlorure de silicium on avait toujours admis la formule Cl^6Si et maintenant on l'a changée en Cl^4Si; en effet pour établir l'équivalent d'un corps on cherche sa densité de vapeur, on compare donc le poids atomique du corps à 2 fois la densité de l'H. $\frac{\Delta}{2H}$; or la densité de vapeur du chlorure de silicium est 5,93 et multipliant $5,93 \times 28.88$ nous aurons 171, en admettant 4 atomes de chlore 35.5×4 ou 142 et en y ajoutant 28, poids atomique du silicium, nous devons trouver le poids atomique de la combinaison chlorure de silicium et en effet nous trouvons à peu de chose près ce poids atomique du composé, c'est donc 28 qui sera dorénavant le poids atomique du silicium et non plus 40. Et la formule du chlorure de silicium sera $SiCl^4$, non plus $SiCl^6$.

La réaction du SO^3HO sur $FlCa$ en présence de SiO^3 se fait dans une cornue en plomb et on recueille le gaz dans une éprouvette remplie d'eau, le SiO^3 se dépose et l'acide hydrofluosilicique reste en dissolution.

On peut parfaitement conserver ce dernier dans des vases en verre sans qu'il les attaque, mais quand on le rencontre en présence du peu de SiO^3, la réaction inverse a lieu. $2(Fl^3Si) \cdot 3(FlH) + SiO^3 = 3SiFl^3 + 3HO$ Il y a donc régénération de $SiFl^3$ qui est volatil et qui attaque le verre.

Cet acide a pour formule $(Fl^3Si)^2(TaH)^3$

Cet acide sert à distinguer les sels de soude d'avec les sels de potasse, ces derniers donnent un ppté gélatineux, tandis que les 1ers restent parfaitement solubles.

$$Fl^3H^3 + (Fl^3Si)^2 + (K^3O^3.H^3O^3) = (K^3Fl^3)^2(Fl^3Si) + 6HO.$$

Acide Perchlorique ClO^7HO.

Préparation. Cet acide se prépare en décomposant l'hyperchlorate de potasse à chaud par SO^3HO. L'opération n'offre aucun danger si l'on ne chauffe pas la cornue au delà de 200°.

L'équation de cette décomposition ($ClO^7KO + SO^3HO = ClO^7HO + SO^3KO$) nous fait voir qu'on obtient de la sorte de l'acide perchlorique hydraté.

Prép. de ClO^7HO. Quant au ClO^7KO, on l'obtient en traitant par la chaleur le ClO^5KO. Tout le monde sait qu'en chauffant le $KO.ClO^5$, O se dégage et qu'on obtient un résidu de KCl. Dans cette opération il est un moment où la matière se boursoufle, si alors on n'élève pas la temp. d'une manière suffisante, tout l'O. dégagé d'une partie du chlorate se portera sur l'autre partie non décomposée pour la faire passer à l'état de perchlorate. Si donc on arrête l'opération au moment favorable (quand la masse commence à s'affaisser) on obtient un mélange de perchlorate de potasse et de chlorure de potassium. Ce dernier plus soluble s'éliminera par plusieurs cristallisations du produit. Si l'on avait arrêté l'opération trop tôt, une partie du chlorate ne se serait pas transformée. On reconnaîtrait sa présence au moyen de SO^3HO qui le décompose avec explosion et dégagement d'un gaz jaune, l'acide hypochlorique qui produit la détonation.

L'acide perchlorique est un réactif caractéristique pour les sels de potasse avec lesquels il donne un précipité semblable à $BaO.SO^3$.
Nota. Dans cette opération il faut éviter de chauffer trop fort, de peur d'entraîner SO^3HO puisqu'il est aussi le réactif des sels de baryte.
On l'obtient encore en traitant $BaO.ClO^7$ par SO^3HO.
On peut enfin mettre à profit l'action de l'acide hydrofluosilicique sur le perchlorate de potasse pour le préparer.

$$3(HFl)2(SiFl^3)+3(ClO^7KO)=3(ClO^7HO)+3(KFl)2(SiFl^3).$$

Acide Sulfureux SO^2.

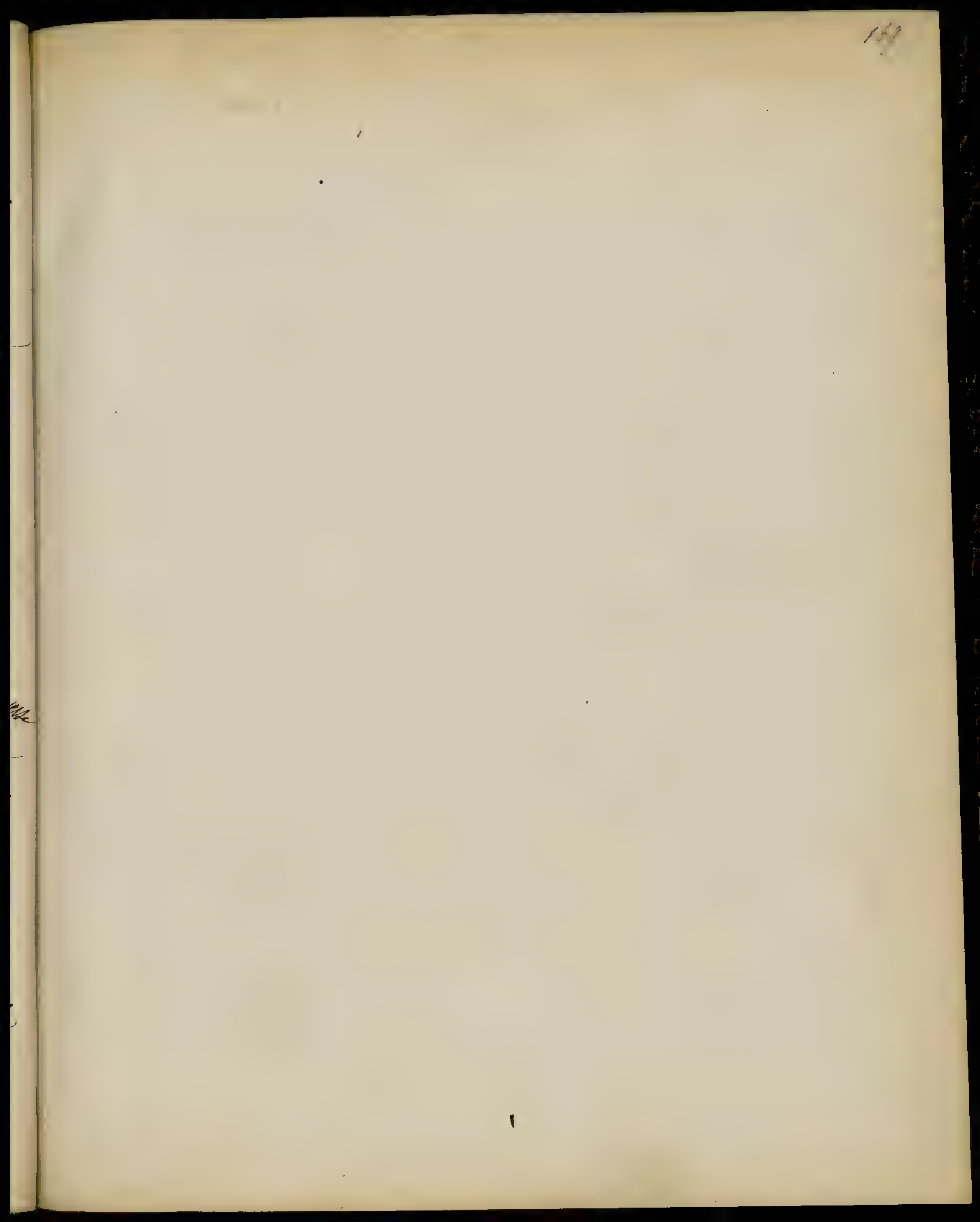
Préparation: Cet acide peut s'obtenir de différentes manières:
1. Par décomposition de SO^3HO au moyen d'un métal qui ne décompose pas l'eau en présence des acides (cuivre, mercure). On prend de la tournure de cuivre ou du Hg qu'on introduit dans une cornue, on y verse du SO^3HO et l'on chauffe; le métal s'oxyde aux dépens de l'acide et il se dégage du SO^2. $SO^3+Cu=SO^2+CuO$. Mais la réaction ne s'arrête pas là, le CuO résultant de l'action d'un premier équiv.t de SO^3HO sur le Cu, se combine avec un équiv.t de SO^3 libre pour former du $CuO.SO^3$, il faudra donc écrire la réaction de la manière suivante:

$$\left.\begin{matrix}SO^2.O.HO\\SO^3.HO\end{matrix}\right\}+Cu=\left.\begin{matrix}SO^3.CuO\\2\,HO\end{matrix}\right\}+SO^2$$

Pour expliquer la réaction par les formules typiques il faut la disposer de la manière suivante:

$$\left.\begin{matrix}S^2O^4\\H^2\end{matrix}\right\}O^4+Cu^2=\left.\begin{matrix}Cu^2\\S^2O^4\end{matrix}\right\}O^4+\frac{S^2O^4}{H^2}\text{ qui se dégage.}$$

$$+S^2O^4\left.\begin{matrix}\\H^2\end{matrix}\right\}O^4+\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}=\left.\begin{matrix}H^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^4+S^2O^4$$



En désoxydant un oxyde Cu^2O^2 par S $= SO^2 + Cu$

ou $S + \left\{ \begin{array}{l} MnO^2 \\ MnO^2 \end{array} \right. = SO^2 + MnO$

En remplaçant Cu par Hg la même réaction se produit.

2. On peut employer à la place de ces métaux le charbon, il y a réduction du SO^3 en SO^2 et formation de CO^2 qui se dégage en même temps que SO^2.

Voici la réaction: $\left.\begin{matrix}SO^2O.HO\\SO^2O.HO\end{matrix}\right\} + C = CO^2 + 2HO + 2SO^2$.

Pour expliquer la réaction par les formules typiques, il faut la disposer ainsi:

$\left.\begin{matrix}S^2O^4\\H^2\end{matrix}\right\}O^4 + C^2 = \left.\begin{matrix}C^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^4 + S^2O^4$ qui se dégage; quant au $\left.\begin{matrix}C^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^4$ se trouvant en présence d'un 2.d équiv.t de $\left.\begin{matrix}S^2O^4\\H^2\end{matrix}\right\}O^4$, il deviendra

$\left.\begin{matrix}C^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^4 + \left.\begin{matrix}S^2O^4\\H^2\end{matrix}\right\}O^4 = \left.\begin{matrix}C^2O^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^4$ acide carbonique hydraté + S^2O^4.

Réactions. Ce réactif est employé comme réducteur ainsi l'iodate de potasse lui cède son oxyg. et l'iode se trouve mis en liberté; la solution laissera donc déposer un pp.té d'iode ou si la quantité d'iodate était très faible, elle se colorerait seulement en jaune. Réciproq.t IO^5 peut servir à reconnaître SO^2 dans une liqueur: $IO^5HO + 5SO^2 = 4SO^3 + SO^3HO + I$ ou $IO^5KO + SO^3$ donc $IO^5 + 5SO^2 = 5SO^3 + I$

SO^2 décolore également le permanganate de potasse, il réduit l'oxyde puce de plomb PbO^2 à l'état de PbO toujours en passant lui-même à l'état de SO^3 qui, dans le cas particulier qui nous occupe se combine au PbO pour former du $PbO.SO^3$ et pour cette raison le dépôt brun de PbO^2 blanchit.

Il réduit les sels de mercure, avec formation de mercure métallique.

Avec le nitrate d'argent on obtient un pp.té d'Ag. métallique. La réaction se fait mieux avec l'acétate d'argent que l'on peut obtenir en traitant une solution de $AgO.NO^5$ par une autre de $C^4H^3.NaO^4$

Voici les différentes réactions dont nous avons parlé:

$Mn^2O^7.KO + 2HO + 5SO^2 = Mn^2O^2.S^2O^6 + KO.SO^3 + 2SO^3HO$ libre.

$\left.\begin{matrix}CrO^3\\CrO^3\end{matrix}\right\} HO + 4SO^2 = \left.\begin{matrix}Cr^2O^3, 3SO^3\\+ SO^2 HO.\end{matrix}\right\}$ Il se forme du SO^3HO qui sature l'oxyde de chrome produit de la réaction, quant au SO^2 en excès, il se combine au KO mis en liberté pour former du sulfite de potasse.

$NO^5HgO + SO^2 + 2HO = SO^3HO + Hg + NO^5HO$. On peut admettre dans cette réaction que le SO^2 oxyde aux dépens d'une molécule d'eau, en s'emparant de son O et que le SO^3 ainsi formé se combine à une autre molécule d'eau pour former du SO^3HO, quant à l'H mis en liberté par cette réaction il se porte sur HgO et le réduit, d'où précipitation de Hg et formation de NO^5HO.

Le chlore l'oxyde facilement en présence de l'eau, en effet il y a là une double affinité en jeu ce qui explique facilement cette réaction:

$$Cl + HO + SO^2 = HCl + SO^3.$$

Le Cl s'unit à l'hydrogène, l'O au SO^2 pour former les acides sulfurique et chlorhydrique qui restent en dissolution dans l'eau.

SO^2 s'oxyde rapidement au contact de l'air, quand cet SO^2 est en dissolution dans l'eau.

Il réduit Au^2Cl^3 et précipite le métal: $Au^2Cl^3 + 3SO^2 \overset{+3HO}{=} Au^2 + 3SO^3 + 3HCl$.

Il se comporte différemment avec $HgCl$ qui se trouve réduit à l'état de Hg^2Cl. $\left.\begin{matrix}HgCl + SO^2\\HgCl + HO\\+ HO\end{matrix}\right\} = SO^3HO + HCl + Hg^2Cl$.

En présence de HS il se décompose, il y a formation d'eau et dépôt de soufre: $SO^2 + 2HS = 2S + 2HO$.

En présence d'une solution de chlorure stanneux Sn^2Cl^2 ou $SnCl$ dans l'eau, SO^2 se trouve décomposé, du soufre est mis en liberté, l'O se porte sur

avec le Fe^2Cl^3 on a

$$\left.\begin{array}{l} Cl^2Fe^2 \\ Cl \end{array}\right\} \begin{array}{l} SO^2 \\ HO \end{array} = \begin{array}{l} SO^3 + HCl \\ Cl^2Fe^2 \end{array}$$

avec le ~~chlo~~ nitrate mercurique on a

$$\left.\begin{array}{l} NO^5 HgO \\ NO^5 HgO \end{array}\right\} + SO^2 = \begin{array}{l} SO^3 \\ NO^5 Hg^2O + HCl \end{array}$$

si cl suppte.

SnO (car une dissolution aqueuse de chlorure stanneux peut être considérée comme une solution de SnO.HCl dans l'eau ou de SnO dans de HCl étendu) d'une partie de chlorure stanneux pour former SnO^2, tandis que le soufre agissant sur le HCl d'une autre partie du chlorure stanneux, s'empare de son H pour former HS et met du Cl en liberté, lequel Cl se porte sur la 1re molécule de chlorure stanneux pour former du bichlorure d'étain tandis que HS formé réagit à son tour sur une nouvel équiv. de protochlorure d'étain ou plutôt sur SnO y contenu pour former SnS (sulfure d'étain) et de l'eau, le sulfure stannique se dépose (il faut avoir soin de chauffer à l'ébullition), on voit la liqueur se troubler, devenir jaune par suite du dépôt de soufre, puis brunâtre à la fin de l'opération.

1° $2(SnO.HCl) + SO^2 = 2(SnO^2.HCl) + S$

2° $SnO.HCl + S = SnO + HS + Cl$

3° $HS + SnO = SnS + HO$

4° $Cl + SnO^2.HCl = SnO^2HCl^2$ ou $SnCl^2 + HO$.

Acide Sulfurique. SO^3

L'acide sulfurique anhydre s'obtient par différentes méthodes, soit en faisant passer un courant de SO^2 sec dans un tube en porcelaine chauffé au rouge renfermant de la mousse de platine, courant qui passe en même temps qu'un courant d'air ou mieux d'oxyg., sous l'influence de ce corps poreux SO^2 s'oxyde et il sort de l'autre extrémité du tube du SO^3 anhydre qu'on recueille dans un récipient refroidi à l'aide d'un mélange de HCl et de NaCl.

On obtient encore SO^3 anhydre en décomposant les bisulfates par la chaleur, ou enfin en chauffant au bain-marie à une température ne dépassant pas 45° ou 50° l'acide de Saxe qui est une dissolution d'acide anhydre dans de l'acide monohydraté et qui cède son acide anhydre à une basse température.

$SO^3 + SO^3HO$. L'acide de Nordhausen s'obtient en grand dans les arts. Dans nos laboratoires on part du sulfate ferreux auquel on fait subir préalablt. une légère torréfaction pour lui enlever autant que possible son eau de cristallisation. Le produit de cette torréfaction est ensuite soumis à une forte calcination dans une cornue, reliée par un tube en grès à un ballon renfermant de l'acide sulfurique monohydraté qui servira de dissolvant aux produits volatils de la calcination. Le résidu fixe sera du colcothar. Voici ce qui s'y passe. Soient 2 équivts de SO^3FeO supposé anhydre, à la temp. élevée à laquelle il se trouve exposé il sera décomposé; FeO se suroxydera aux dépens de la moitié de son acide, avec formation d'un sulfate ferrique basique et dégagt. de SO^2.

$$Fe^2O^2.S^2O^6 = SO^2 + Fe^2O^3.SO^3$$

Ce sous-sulfate ferrique ne résistera pas à cette temp. et se dédoublera en oxyde ferrique anhydre ou colcothar et en SO^3 anhydre qui distillera sous forme de vapeurs blanches.

La torréfaction si elle est bien menée déterminera le départ de 6 éq. d'eau, le 7e équiv. ne cède pas aussi facilement, ce n'est qu'à une temp. plus élevée et dans la cornue de calcination que ce 7e éq. s'en va.



178

1). On prend du Sulfate de Chaux (Frémy) pr SO^3

$$SO^3 CaO + SiO^3 = SiO^3 CaO + SO^2 + O$$

2) Du $SO^3 PbO$.

$$SO^3 PbO + HS =$$

3) Du Sulfate de Chaux + Cl (Pelouze

$$SCa + ClH =$$

et à peine est-il parti qu'a lieu la décomposition de SO^3FeO en $Fe^2O^3.SO^3$ et en SO^2.
On ne recueille les produits de la distillation que quand les vapeurs blanches commencent à apparaître c.à.d. quand la vapeur d'eau et le SO^2 ont fini de se dégager et que SO^3 anhydre commence à distiller. Il est d'ailleurs évident qu'on ne peut pas commencer la véritable distillation avec exactement puisque les produits recueillis ne renferment pas plus ou moins de SO^2 ou même de SO^3HO.

Acide sulfurique des chambres de plomb. SO^3HO.

Fabrication. Le SO^3HO s'obtient en grand dans d'immenses appareils nommés les chambres de plomb (Bonfetonne et Jacquemin) par la réaction des vapeurs nitreuses sur l'acide SO^2 en présence de l'air et de la vapeur d'eau.
Voici les réactions fondamentales sur lesquelles est basée l'oxydation du SO^2 par les vapeurs nitreuses. Ces vapeurs peuvent être du bioxyde d'azote NO^2 ou de l'acide nitreux NO^3 ou de l'acide hypoazotique NO^4.
1. NO^2 au contact de l'air devient NO^4 en absorbant de l'O.
2. NO^4 sous l'influence de l'eau se transforme tantôt en acide nitrique et en acide nitreux $2(NO^4)+HO=NO^5HO+NO^3$ tantôt en acide nitrique et en bioxyde d'azote $3NO^4+2HO=(NO^5HO)^2+NO^2$.
3. NO^3 qui se trouvait primitivement dans le ballon (qui renferme une certaine quantité d'eau) mêlé aux vapeurs nitreuses ou qui provient de la réaction de la vapeur d'eau sur NO^4 éprouve à son tour l'action de l'eau et se dédouble en NO^5HO+NO^4.
4. Quant à l'acide nitrique terme final de ces 2 dernières réactions

il réagit à son tour sur le gaz SO^2 en produisant ou bien

$AzO^5HO + SO^2 = AzO^4 + SO^3HO$ ou plutôt $AzO^5HO + 3\,SO^2 + 2HO = 3\,SO^3HO + AzO^2$.

On voit donc que, en supposant que l'air et la vapeur d'eau arrivent toujours en quantité suffisante, une même quantité de NO^2 pourrait oxyder des quantités p. à dire indéterminées de SO^2.

Mais à quelque perfection qu'on arrive, on ne pourra jamais éviter des pertes de vapeurs nitreuses, pertes qui exigent de nouvelles quantités de NO^5HO pour les remplacer.

Il est évident que la molécule oxydante sera indifféremment de NO^5HO ou bien des produits nitreux (NO^2. NO^3. NO^4) provenant de la décomposition du nitre ou de l'oxydation du sucre par NO^5HO. Quant à la molécule à oxyder SO^2, elle sera fournie par la combustion du soufre ou des pyrites FeS.

Appareil Classique.

Cet appareil consiste en un grand ballon où se fait l'oxydation du gaz SO^2 ce ballon communique par un 1er tube avec un petit ballon dans lequel on dégage SO^2 en faisant réagir SO^3HO sur du cuivre, par un 2e tube avec un flacon à 2 tubulures dans lequel on dégage du AzO^4 (Réaction du NO^5HO sur du cuivre) le ballon renferme une certaine quantité d'eau qu'on vaporise, deux autres tubes donnent accès à l'air.

Si la vapeur d'eau n'est pas en quantité suffisante par rapport à la proportion de vapeur nitreuse les parois du vase ne tardent pas à se tapisser d'un corps cristallin d'une nature particulière que l'on trouve aussi



Il y a donc des SO^3

SO^3 PbO

NO^3

NO^4

NO^5

SO^2

AsO^3

AsO^5

dans les mêmes circonstances et en grande quantité dans les chambres de plomb. et qui portent pour cela le nom de cristaux des chambres de plomb, en voici la nature $2AzO^4 + 2SO^2 = SO^2 + SO^3 + NO^4$ ou $S^2AzO^4 + NO^3$, on voit donc que la présence de la vapeur d'eau en quantité suffisante est une chose indispensable.

Impuretés. Les impuretés de l'acide sulfurique du commerce sont:
1° du sulfate de plomb qui y est maintenu à l'état de dissolution en faveur de SO^3HO: 2° des vapeurs nitreuses, sous forme NO^5HO: 3° de SO^2 produit d'une oxydation incomplète: 4° de l'arsenic à l'état d'AsO^3 et d'AsO^5.
L'acide SO^4H qu'on obtient aujourd'hui par oxydation de SO^2 provenant de la combustion des pyrites de fer arsenifères, en renferme souvent des quantités très considérables et très dosables.

Méthode pour rechercher l'Arsenic.

On se sert à cet effet de l'appareil de Marsh. C'est un simple flacon de Woolff à 2 tubulures: l'une porte un tube avec un entonnoir pour y verser les liquides à essayer, l'autre un tube recourbé à angle droit ne plongeant que peu dans le flacon et terminé en pointe effilée à sa partie extrême. Si on introduit dans ce flacon du Zn pur d'As et une certaine quantité de SO^3HO étendu et pur, nous aurons formation de $ZnO.SO^3$ et dégagt. de gaz H, on l'enflammera et on constatera une flamme plus ou moins colorée ne donnant pas traces de taches noires sur une soucoupe en porcelaine dont on se sert pour aplatir. Mais si, cela fait, on y introduit une quantité de SO^3HO commercial, arsenical, on voit bientôt la flamme de l'H devenir livide et sur une soucoupe avec laquelle on écrase la flamme, on observe

la formation de taches noires au point de contact avec la flamme. L'As se trouve en effet dans SO^3HO, avons-nous dit, à l'état de AsO^3 ou AsO^5. Si c'est de l'AsO^5, l'H naissant commencera par le réduire à l'état de AsO^3 de sorte que c'est toujours sur AsO^3 que H porte son action ultérieure. La voici: $AsO^3 + 6H = AsH^3 + 3HO$. Il y a donc formation d'AsH^3 volatil qui se dégage et qui brûle tout comme l'H. Il semblerait de prime abord que l'As de AsH^3 devrait tout aussi bien que H^3 participer à la combustion, à l'oxydation, mais il n'en est pas ainsi à cette température: H seul s'oxyde et As reste tel quel, se volatilise et par le contact d'un corps froid se condense pour donner des taches noires.

$AsH^3 + O^3 = As + 3HO.$

Il est plus sûr de se servir de l'appareil de Marsh perfectionné et dont voici la disposition. Les produits de la réaction de SO^3HO sur Zn se rendent d'abord dans un large tube renfermant un peu de CaCl fondu et de l'amiante pour les dessécher complèt^t et les filtrer. De là ils passent dans un tube étroit reposant sur un fourneau et entouré de clinquant sur toute la longueur qui doit recevoir l'action de la chaleur et terminé en pointe. De là puis dès que le courant de gaz a commencé à s'établir, on chauffe au rouge au moyen de charbons ardents la partie du tube entourée de clinquant et en même temps on allume le gaz H qui se dégage par la partie effilée. À la temp. rouge le composé AsH^3 se décompose en H^3O^3 et en As qui va se déposer un peu plus loin dans la partie froide du tube sous

As se trouve avec HS, KS.

forme d'anneau, qqf. même sous forme cristalline si la quantité en est un peu considérable. Rien de plus facile d'ailleurs que de constater la nature de cet anneau.

Présence du SO^3PbO. Il est évident que les vapeurs nitreuses doivent exercer constamment leur action dissolvante sur les chambres de plomb et donner lieu à la formation de sels solubles de plomb qui passeront à l'état de SO^3PbO en se dissolvant dans SO^3HO qui les maintient en dissolution.

Le plomb y existe donc à l'état de SO^3PbO, aussi en étendant l'acide d'eau, ce sel se préc. t-il à l'état cristallin, on recueille le préc. après avoir permis au liquide de se déposer, on le redissout dans de la potasse caustique concentrée, à l'aide d'une ébullition plus ou moins prolongée, il se forme du SO^3KO et une combin. de PbO et de KO, la solution décantée et traitée par HS donne un préc. noir de PbS.

$$PbO.KO + 2HS = PbS + KS + 2HO.$$

Il faut d'abord saturer l'acide par la potasse et dissoudre dans ce réactif ce $PbO.SO^3$ à rechercher, avant de traiter par HS, car si l'on traitait immédiat. l'acide concentré par HS, il se pourrait que $PbO.SO^3$ en solution dans SO^3HO ne soit même pas attaqué par HS et quoique en étendant convenabl. d'eau on arrive qqfois à préc. tout le plomb à l'état de PbS, il est toujours plus sûr de dissoudre SO^3PbO dans $KO.HO$.

On peut aussi réduire $PbO.SO^3$ à l'aide du charbon, puis redissoudre PbS dans HCl et constater la présence de Pb dans la solution chlorhydrique de ce sulfure de plomb.

L'acide SO^3HO concentré peut dissoudre des quantités très considérables de $PbO.SO^3$ surtout à une temp. élevée, et laisse cristalliser par refroidisst. une certaine quantité de SO^3PbO, il n'est donc pas rare que l'acide du commerce contienne des quantités très notables de ce sel.

Présence des vapeurs nitreuses.

Cette présence se constate:

1. par la brucine qui est colorée en rouge par les vapeurs nitreuses.

2. par le Cuivre: Chauffé avec du SO^3HO pur, le cuivre quand cet acide est concentré s'y dissout ~~en présence des vapeurs nitreuses ou~~ en dégageant du SO^2; mais si l'acide est étendu, le cuivre ne s'y dissout pas, mais il s'y dissout en présence des vapeurs nitreuses en formant du $SO^3.CuO$. La présence du cuivre en dissolution dans un acide SO^3HO étendu et bouilli avec du cuivre métallique ~~est~~ donc une preuve de la présence des vapeurs nitreuses dans cet acide, car dans ce cas ce sont les vapeurs nitreuses qui fournissent l'O. nécessaire pour l'oxydation du cuivre.

3° par le sulfate ferreux pur, qui traité par un acide renfermant des vapeurs nitreuses donne à ses points de contact avec l'acide une coloration brune (formation de sulfate ferrique) Comme les acides du commerce sont assez souvent chargés de fortes proportions de vapeurs nitreuses, si l'on veut obtenir la couleur fleur de pêcher, teinte caractéristique indiquée par les ouvrages, il faut d'abord délayer le $FeO.SO^3$ pur dans du SO^3HO concentré pur, puis y ajouter une certaine quantité de l'acide à examiner, qui donnera dans ce cas la couleur en question.



190

$SO^3.feO + NO^2$

$SO^3 feO$ · $SO^3 feO$

$\times SO^3$ . . $SO^3 feO$ → O

4. par l'iodure de potassium qui donne une coloration jaune quand on le traite par SO^3HO nitreux; les vapeurs nitreuses déplaçant l'iode qui se dissout dans l'excès d'iodure; si la quantité de vapeurs nitreuses était très faible, il se pourrait que la teinte donnée par [illegible] fut inappréciable, dans ce cas il suffirait d'ajouter un peu d'empois d'amidon liquide pour obtenir une teinte bleue, même avec de faibles traces d'iode. Il est évident que l'iodure devra être neutre.

Au lieu d'ajouter de l'empois on peut encore agiter la liqueur avec du sulfure de carbone qui dissoudra l'iode et va gagner le fond de l'éprouvette où il formera une couche d'un beau violet caractéristique; ce procédé est très sensible et peut servir à déceler les moindres traces de vapeurs nitreuses.

5. par l'acide phénique cristallisé et bien blanc. Si l'on traite ce réactif à l'ébullition par 4 p. de SO^3HO pur et étendu de 4 p. d'eau, il n'y a pas la moindre trace de coloration, mais pour peu que SO^3HO employé renferme des vapeurs nitreuses, l'acide phénique à cette temp: se transforme en acide picrique ou trinitophénique de couleur rouge.

6 On peut aussi mettre à profit une réaction inverse de celle qui a fourni à M. Millon un procédé de dosage de l'urée; nous savons en effet que à l'aide de la chaleur, l'urée est décomposée par les produits nitreux en eau en Az et en CO^2 qui se dégagent: $Az^2O^6 + C^2Az^2H^4O^2 = Az^2 + C^2O^4 + H^4O^4$.

M. Millon pour faire le dosage de l'urée dans une liqueur, la traite à l'ébullition par une solution de nitrate mercurique fortement acide contenant en dissolution une grande quantité de vapeurs nitreuses; cette

solution étant préalablement dosée à l'aide d'une solution concentrée d'Iode.
Réciproquement pour faire le dosage des vapeurs nitreuses dans une
solution SO^3HO p.ex. on se sert du système de ballon que voici
Le ballon A renferme une dissolution concentrée d'iode, un tube recourbé
2 fois à angle droit et plongeant dans la dissolution d'iode plonge également
dans une dissolution du SO^3 à essayer dans le ballon B; les 2 ballons portant
également chacun un tube ne plongeant pas dans la dissolution, on aspire
de l'air par le petit tube du ballon A, on détermine ainsi le passage
du SO^3HO du ballon B dans le ballon A, sous l'influence de la pression
atmosphérique, les vapeurs nitreuses contenues dans SO^3HO décomposent
l'iode du ballon A. On pourrait aussi déterminer ce passage en
insufflant de l'air par le petit tube du ballon B.

A B

Quoiqu'il en soit on pèse l'appareil avant et après la réaction, et de la
perte de poids éprouvée, on déduit le poids des vapeurs nitreuses contenues
dans le SO^3HO à essayer, en partant de la réaction ci-dessus énoncée.
On peut employer ce procédé légèrement modifié. Un poids déterminé de nitrate
d'urée est dissous dans de l'eau et porté à l'ébullition, puis on y introduit
à l'aide d'une burette graduée une solution de SO^3HO à essayer, en
continuant de chauffer, puis préparant sur une soucoupe une solution
de KI dans de l'eau amidonnée, on essaie de temps à autre la solution
d'urée en portant une goutte sur la soucoupe, aussi longtemps qu'il y a de
l'urée à oxyder, la vapeur nitreuse est employée toute entière à cette oxydation
ce n'est que quand tout l'urée a été oxydé que la solution renferme

Le sulfate d'indigo est décoloré par les vap. nitreuses.

L'aniline + SO^3 + ac. sulf. impur (NO^2) devient rouge.

<u>SO^2</u> Les chromates devient verts et les bichromates

des vapeurs nitreuses après l'addition d'une nouvelle quantité de SO^3HO et que les vapeurs nitreuses réagiront sur la solution amidonnée de KI, une goutte portée sur la soucoupe mettra de l'iode en liberté et déterminera de la sorte la formation d'iodure d'amidon; c'est en ce moment qu'on s'arrête et qu'on lit sur la burette graduée le volume de SO^3HO employé.

Nota. On n'essaie la solution d'urée après chaque addition de SO^3HO que quand on l'a soumise préalablement à une ébullition un peu prolongée, sans quoi on risque d'obtenir une couleur bleue avant que toute l'urée n'ait été oxydée; les vapeurs nitreuses n'ayant pas encore eu le temps de terminer leur action, ce qui conduirait à de faux résultats.

Connaissant le poids de nitrate d'urée employé et le volume de SO^3HO qui a servi à l'oxydation de l'urée, on en déduit par une simple proportion la quantité de vapeurs nitreuses contenues dans l'acide en question.

Purification de SO^3HO du commerce

1° On enlève le plomb en distillant SO^3HO dans une cornue en verre chauffée sur les côtés, pour éviter la formation de vapeurs dans le fond du vase et par conséquent les soubresauts, le SO^3PbO reste comme résidu.

2° Pour enlever l'arsenic on peut employer différentes méthodes.

a. On étend l'acide sulfurique arsenifère de 3 à 4 fois son volume d'eau. On y fait passer ensuite un courant d'HS qui pptе immédiat.t l'AsO^3 à l'état d'AsS^3 ppté jaune (orpiment), l'action de HS sur l'AsO^5 qu'il contenir est moins rapide, il faut dans ce cas laisser en repos pendant quelques jours la solution sulfurique saturée d'HS. La réduction d'AsO^5 par

HS ne se fait que lentement, et a pour résultat la formation d'un ppté d'AsS^3 mêlé de soufre. $AsO^3 + 3HS = AsS^3 + 3HO$ — $AsO^5 + 5HS = AsS^3 + 5HO + 2S$.
Il faut même qqfois chauffer à une température + modérée pour faciliter la réaction.

On décante quand on voit la réaction terminée et on distille, les premiers produits qui ne sont que de l'eau sont rejetés et on recueille que quand le liquide paraît suffisamment concentré. On obtient ainsi un produit plus ou moins exempt d'arsenic.

b. On fait passer dans le SO^3HO à purifier et chauffé à une tempér. voisine de l'ébullition un courant de HCl, il y a réaction entre AsO^3 et HCl formation d'$AsCl^3$ volatil et d'eau qui passent à la distillation, mais par ce procédé on ne décompose qu'AsO^3. AsO^5 n'est pas décomposé par HCl.

$$AsO^3 + (HCl)^3 = AsCl^3 + 3HO.$$

Le résidu de la réaction du HCl est donc du SO^3HO pur si l'acide ne renfermait pas d'AsO^5 et par distillation, en ne recueillant que les 2 derniers tiers, on obtient du SO^3HO pur d'arsenic.

c. Un procédé analogue consiste à introduire dans cet SO^3HO chauffé jusqu'à l'ébullition, quelques fragments de NaCl fondu pur; il se forme du HCl qui réagira sur AsO^3 comme tout à l'heure.

d. On élimine qqfois l'As en étendant d'eau le SO^3HO et en traitant par BaS qui transforme AsO^3 en AsS^3 avec formation de $BaO.SO^3$, tous deux insolubles, cette réaction se fait à froid. on laisse déposer, on décante et on évapore le liquide décanté.

Si on ajoute du Sulfate d'Am O on a

$AsO^5 + SO^3 Az H^4O + NO^3$

c MM. Bussy et d'autres ont trouvé que ces différents procédés très bons quand SO^3HO renferme l'As à l'état d'AsO^3 sont peu efficaces quand il existe à l'état d'AsO^5.

Aussi voici comment je raisonnerai: Un acide sulfurique ne peut renfermer que des vapeurs nitreuses seules ou du SO^2 seul, des vapeurs nitreuses quand ces dernières ne rencontreraient pas suffisamment de SO^2 à oxyder, du SO^2 quand les vapeurs oxydantes étaient en quantité insuffisante. Dans le cas d'un excès de vapeurs nitreuses, il est évident que l'As ne restera pas AsO^3 mais passera à l'état d'AsO^5; si au contraire SO^2 était en excès, SO^3HO dût-il même renfermer du AsO^5, ce dernier serait réduit à l'état de AsO^3.

Donc tout revient à rechercher si un SO^3HO renferme des vapeurs nitreuses ou du SO^2. Dans le 1er cas s'il est arsenical nous n'y trouverons rien que du AsO^5; dans le second rien que AsO^3.

La présence des vapeurs se reconnait par un des moyens sus-énoncés, dans ce cas il suffira de distiller l'acide à purifier avec précaution, AsO^5 qui est fixe restera dans la cornue.

Pour reconnaître la présence de SO^2 dans un SO^3HO, on emploie le Mn^2O^7HO ou le $2CrO^3HO$ dont le 1er est décoloré et le 2e passe du rouge au vert en présence du SO^2. (On emploiera évidemment des solutions étendues de ces réactifs.)

Dans ce cas il n'y aura que AsO^3, aussi faudra-t-il ajouter du NO^5HO ou du NO^4 (vapeurs nitreuses) pour oxyder SO^2 (et le transformer en SO^3HO) et AsO^3 qui se transforme en AsO^5. Nous nous retrouverons donc dans les mêmes conditions que tout à l'heure, il suffira de distiller avec précaution et AsO^5 restera dans la cornue.

3. Obtenir à enlever les vapeurs nitreuses qui passent à la distillation avec SO^3HO, ce qui s'obtiendra facilement en chauffant lég.t le SO^3HO nitreux avec du sulfate ammonique qui décompose les vapeurs nitreuses en formant de l'eau, du SO^3HO et mettant Az en liberté.

$$SO^4AzH^4 + AzO^3 = Az^2 + 3HO + SO^3HO.$$

Acide Nitrique.

Cet acide est le résultat de la décomposition des nitrates soit NO^5HO, soit NO^5NaO par SO^3HO. Il est bon d'employer 2 éq.t de SO^3HO pour 1 de nitrate, pour que si on emploie équivalents égaux tout le nitrate n'est pas décomposé à la température à laquelle il convient d'opérer, car si l'on poussait trop le feu AzO^5HO serait décomposé.

Au commencement de la réaction il se dégage de grandes quantités de vapeurs nitreuses qui proviennent de ce que les 1res portions de NO^5HO formées se trouvant en présence d'une grande quantité de SO^3HO, ce dernier agira comme corps avide d'eau et transformera AzO^5HO anhydre en AzO^5 anhydre, en retenant son eau d'hydratation. NO^5 ne pouvant exister à cette temp. doit donc se décomposer en $O + NO^4$. L'acide nitrique formé continuera à être déshydraté en partie par SO^3HO et à se dédoubler en NO^4 et O jusqu'à ce que SO^3HO à force d'absorber de l'eau finira par ne plus pouvoir empêcher NO^5HO de distiller dans son état d'hydratation. A partir de ce moment les vapeurs qui distillent sont incolores. Vers la fin de l'opération apparaissent de nouvelles vapeurs rutilantes; et en effet il y aura alors en présence

$2SO^3HO$ ~~HO~~ et de NO^5HO, ces 2 sels tendent à réagir l'un sur l'autre pour former SO^3HO neutre et mettre en liberté NO^5HO, mais qui ne pourra pas subsister à cette haute temp: et se décomposera.

On distingue 2 variétés d'acide nitrique: 1° l'acide nitrique monohydraté qui fume à l'air, est ord.t coloré en jaune surtout quand il est exposé à la lumière pur il est incolore, mais sous l'influence de la radiation solaire, il se décompose rapidement en O. NO^4 et HO et jaunit.

Il bout à 86° et renferme 14% d'eau d'hydratation; D= 1.552; si on ajoute de l'eau, sa température d'ébullition ne tarde pas à s'élever au delà de 100° et si on soumet ce mélange à la distillation, au bout de quelque temps il viendra distiller du $NO^5 4HO$. Ce dernier qui est l'acide nitrique ordinaire bout à 123°, D= 1,42, il contient 44% d'eau, est incolore et ne donne pas de fumées blanches à l'air.

Impuretés de l'acide nitrique.

L'acide du commerce est toujours impur, ses impuretés proviennent

1. du nitre renfermant toujours des chlorures, il en résulte la présence de HCl ou de produits nitrés, les Cl et HCl se reconnaissent au moyen de nitrate d'argent.

2. du SO^3HO qui peut renfermer de l'AsO^3 qui passe dans l'acide nitrique à l'état d'AsO^5. Pour reconnaître cette impureté, on évapore une certaine quantité d'acide, on reprend par de l'eau et on fait bouillir avec une solution de SO^2; AsO^5 est réduit à l'état d'AsO^3 qu'on préc. par HS.

L'acide nitrique peut en outre renfermer:

3. Du SO^3HO entraîné par les vapeurs de NO^5HO, il se reconnaît au moyen du $BaO.NO^5$, il faut avoir soin d'étendre l'acide à essayer, car sans cette précaution $BaO.NO^5$ n'étant pas soluble dans l'acide concentré, on pourrait prendre pour $BaO.SO^3$ ce qui en réalité ne serait que du $BaO.NO^5$.

4 du fer contenu à l'état de $3(NO^5)Fe^2O^3$, la décomposition du nitrate se faisant dans des cylindres ou cornues en fonte. Pour reconnaître Fe on évapore une certaine quantité d'acide à siccité, on le reprend par de l'eau et on traite par les réactifs ordinaires du fer. Il faudra avoir soin de ~~chauffer~~ chasser tout l'excès d'acide, si l'on veut employer le cyanure jaune; ce sel étant décomposé par les acides, en se colorant en bleu verdâtre, coloration qui pourrait induire en erreur.

5 des vapeurs nitreuses. on reconnaît AzO^4 en chauffant l'acide sulfurique avec du PbO^2, il se forme du $PbO.NO^5$; s'il y a du NO^4; il ne s'en forme pas si le NO^5HO est pur de NO^4.

Pour NO^3 comme pour NO^4 on peut employer KI en présence d'empois d'amidon (voir impuretés de SO^3HO): Au^2Cl^3 indique la présence des vapeurs nitreuses: mais en contact avec du NO^5HO renfermant de ces produits il est décomposé, son Cl est absorbé par l'H de NO^5HO, formation de HCl et mise en liberté d'Au. $2(Au^2Cl^3 \cdot H^3O^3) + 3AzO^3 = 3AzO^5 + 6HCl + Au^4$.

6 Enfin s'il a été préparé à l'aide du NO^5NaO il peut renfermer de l'acide iodique IO^5. Pour reconnaître la présence d'IO^5 on étend l'acide de beaucoup d'eau, puis on y met de l'étain de manière à déterminer un dégagt. abondant de vapeurs nitreuses. Ces dernières (NO^4) réduisent IO^5

et mettent l'iode en liberté. Si on ajoute un peu de chloroforme ou de CS^2 et qu'on agite le tout vivement, l'iode libre sera entraîné par le dissolvant qui gagne le fond du vase en prenant une coloration violette caractéristique.

Préparation de l'acide nitrique pur.

On part du nitrate de potasse purifié comme il a été dit plus haut à propos de la préparation du $KO.CO^2$ au moyen de la crème de tartre et le nitre), le sel exempt de chlorures sera traité par SO^3HO concentré, puis distillé.

On peut aussi y arriver en partant de l'acide du commerce.

1. Pour le débarrasser de son HO,SO^3, on le distille simplement sur du NO^5BaO dans une cornue en verre, ou bien on ppte préalablement l'acide impur par du NO^5BaO, on laisse reposer, on décante et on distille le liquide décanté.
2. Le produit ainsi obtenu peut renfermer du HCl et du Cl; pour le purifier, on le distille sur de l'O, de AgO ou du NO^5AgO.
3. Pour le débarrasser des vapeurs nitreuses, on y fait passer un courant de CO^2 qui dissout pour ainsi dire les gaz et les vapeurs y contenues et se dégage avec eux, mais CO^2 n'enlève pas tout ce qu'un acide nitrique peut renfermer en fait de produits nitreux, il faut en tout cas faire une distillation de l'acide sur de l'urée ou du $AzH^4O.SO^3$; il se dégage dans ce cas du NO^5HO pur de produits nitreux et le l'Az qui s'en va, SO^3HO reste dans la cornue

$$SO^3AzH^4O + 2NO^4HO = NO^5HO + SO^3HO + Az^2 + 3HO.$$

Avec l'urée il y a dégag.t de CO^2, en même temps que d'Az.

$$C^2H^4Az^2O^2 + Az^2O^6 = 4HO + 2CO^2 + Az_2H^4.$$

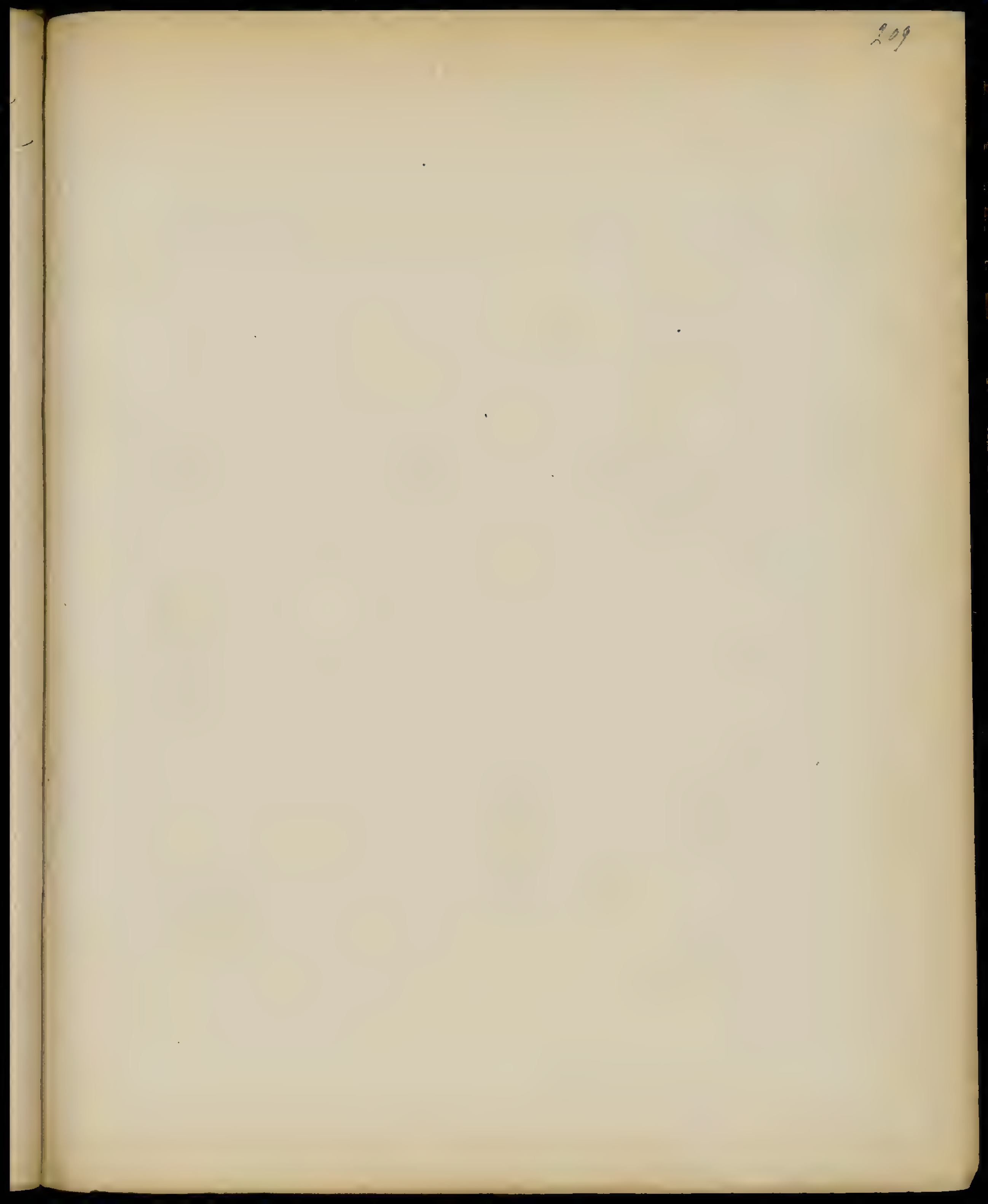
Cette distillation sur du sulfate ammonique ou mieux sur de l'urée est toujours indispensable même pour un NO^5HO obtenu en partant d'un nitre et d'un SO^3HO purs, en quelque précaution que l'on prenne, le produit de la distillation renferme toujours plus ou moins de vapeurs nitreuses.

De l'Acide nitrique anhydre.

Cet acide s'obtient par la réaction du Chlore sur le nitrate d'argent sec:

$$NO^5AgO + Cl = AgCl + O + NO^5.$$

Le produit de cette réaction est un liquide très volatile bouillant à 38°, aussi faut-il refroidir le récipient par un mélange réfrigérant.
Ce corps tout comme l'acide sulfurique anhydre est sans application en chimie analytique.



210

Caractères des dissolutions métalliques.

Les combinaisons salines des métaux sont ou solubles ou insolubles, si elles sont insolubles, on les amènera à l'état de dissolution par un dissolvant approprié soit acide, soit base, soit carbonate alcalin, de sorte qu'en fin de compte nous arrivons toujours à un sel soluble, soit nitrate, soit chlorure, soit sulfate.

Classifications des Métaux.

Les réactifs de groupement servant de base à notre classification sont l'hydrogène sulfuré et le sulfure ammonique.

En opérant toujours avec des liqueurs légèr.t acides, l'HS précipitera certaines dissolutions et ne précipitera pas certaines autres.

Parmi les métaux dont les dissolutions sont pptés par HS il y en a dont le ppté par HS se redissout dans le sulfure ammonique en formant un sulfosel, ces métaux constituent le 1er groupe dans lequel se rangent: le Platine, l'Or, l'Antimoine et l'Étain à l'état de chlorures (l'étain à l'état de bichlorure ou chlorure stannique)

Si on veut opérer une dissolution complète du ppté par HS dans AzH^4S, il est indispensable de recueillir ce ppté sur filtre, de le laver à l'eau distillée, puis de le délayer dans un peu d'eau distillée et de le traiter ensuite par le réactif dissolvant; en effet dans la réaction de HS sur la dissolution saline, il y a mise en liberté de l'acide du sel, de HCl ordin.t et si on ajoute ensuite le réactif sulfure ammonique, comme ce dernier n'est jamais AzH^4S pur, mais toujours plus ou moins polysulfuré, il est évident que HCl réagira sur AzH^4S en décomposera une quantité équiv.t à la quantité d'HCl même qui aura

212

est mise en liberté, avec formation d'AzH^4Cl, dégagt de HS et dépôt de soufre. $AzH^4S^2 + HCl = HS + S + AzH^4Cl$.
Dépôt de soufre qui pourrait faire croire à une dissolution incomplète.
Tous les autres métaux dont les sulfures sont insolubles dans AzH^4S constituent le second groupe. Leurs dissolutions métalliques traitées par HS donnent un ppté MS qui ne se redissout pas dans AzH^4S. Dans ce groupe nous trouvons: le plomb, l'argent, le mercure, le cuivre, le bismuth, le cadmium, l'étain (ce dernier à l'état de sel stanneux) ces métaux se trouvent à l'état de nitrates ou de protochlorures. Cependant le ppté formé par HS dans les sels stanneux peut se dissoudre dans AzH^4S par un contact prolongé. SnS peut en effet en présence de AzH^4S (devenu polysulfure à l'air) se persulfurer et devenir SnS^2 bisulfure qui se redissoudra dans AzH^4S et en traitant cette solution par un acide HCl, on ne pptera non plus de SnS mais bien du SnS^2, plus un peu de soufre. 1° $SnCl + HS = HCl + SnS$

2. $SnS + AzH^4S^3 = SnS^2 + AzH^4S^2$ (dissol. de SnS^2 dans AzH^4S sulfuré)

3. $SnS^2 + AzH^4S^2 + HCl = AzH^4Cl + S + SnS^2$ ppté jaune.

Dans le troisième groupe viendront se ranger le fer, le chrome, l'aluminium, le manganèse, le zinc, le cobalt et le nickel, à l'état de chlorures, de nitrates ou de sulfates.
Les dissolutions salines des métaux de ce groupe ne donnent pas de ppté par HS; leurs sulfures quoique insolubles ne se forment pas dans ces conditions, car par la réaction de HS sur le sel il y aurait, en supposant cette réaction possible, mise en liberté d'un acide et cet acide redissoudrait le sulfure dès sa formation.



SH		S Am		CO²KO	O.O
Sol. (Dans AmS)	Insol	Sulfures	Oxydes		
Pt	Cu	FeS	Al^2O^3	BaO CO²	KO
Au	Bi	Fe^2S^3	Gl^2O^3	CaO. CO²	NaO
Sb	Hg KO	CoS	Cr^2O^3	SrO. CO²	AmO
SnO²	Hg²	NiS	Ur^2O^3	MgO. CO²	LiO
	SnO	MnS			
	(Pb	ZnS			

en dégageant de nouveau HS.

Cependant les sels ferriques donnent un ppté par HS, mais non pas un ppté de sulfure ferrique, mais bien un dépôt de soufre, le sel ferrique étant réduit à l'état de sel ferreux. $Fe^2O^3 3SO^3 + HS = Fe^2O^2 2SO^3 + SO^3 HO + H$. et la liqueur devient acide.

Ici aussi nous constatons une exception à la règle, c'est le zinc; quand on traite une dissolution neutre de sel de zinc par HS, il y a formation de ZnS qui se ppte en poudre blanche, la quantité d'acide mise en liberté par cette réaction étant insuffisante pour redissoudre le ppté, mais si on a préalablt acidulé la liqueur, HS ne donnera rien, le ppté se redissolvant dans l'acide à mesure de sa formation.

Les dissolutions salines de ce groupe pptent toutes par AzH^4S en donnant des sulfures diversement colorés, si les dissolutions métalliques sont très étendues elles pourront ne donner qu'une coloration plus ou moins foncée, des traces de ces sulfures étant solubles dans AzH^4S. (Ceci le cas des sels de fer)

Le 4e Groupe comprend l'aluminium, le glucinium, le chrôme, l'urane; dont les dissolutions salines ne donneront rien avec HS mais donneront avec AzH^4S un ppté non plus de sulfure mais d'hydrate d'oxyde sous forme de flocons gélatineux.

Le 5e Groupe renferme le baryum, le calcium, le strontium, le magnésium, les métaux de ce groupe ne donnent rien avec HS, ni avec AzH^4S, mais sont pptés par les carbonates alcalins, notamment le $CO^2 KO$.

Les sels de magnésie font exception en ce sens que, s'ils sont traités par $KO.CO^2$

ils ne le sont pas par CO^2AzH^4O.

Enfin dans le 6e Groupe nous trouvons le potassium, le sodium, le lithium, l'ammonium, le Rubidium, le Caesium, métaux dont les dissolutions salines ne donnent de pptés ni avec HS, ni par AzH^4S ni par les carbonates alcalins (CO^2KO ou CO^2AzH^4O.)

Premier Groupe
Des sels de Potasse.

Les sels de potasse et de soude sont constamment réunis et constituent les produits d'une foule d'exploitation industrielles.

1. Exploitation des soudes de varechs.

Ces soudes renferment du potassium à l'état de SO^3KO, de KCl et du Na à l'état de $NaCl$, elles ne renferment pas trace de $NaO.CO^2$ et de Na[illegible]HO.

Par incinération des plantes marines, on obtient une grande quantité de produits insolubles et de sels potassiques. On prend le produit de l'incinération par l'eau qui dissout le KCl, le $KO.SO^3$ et le $NaCl$, on évapore la solution jusqu'à ce que bouillante elle marque 18° Baumé, on obtient alors que par le refroid! tout le $NaCl$ se dépose, les eaux-mères décantées sont évaporées jusqu'à 35° Baumé et par refroidiss! le KCl cristallisera.

Reprenant ensuite les résidus par de l'eau de manière à obtenir une solution ne marquant plus que 8°, on obtient ainsi le $KO.SO^3$.

Les dernières eaux-mères contiennent de l'IK et du BrK.

Mais ces différents sels KCl. $NaCl$. SO^3KO ne sont pas purs, il faudra pour les

$ClK + ClMg$

$ClK + ClMg + SO^3NaO$ — Sel de Schlott qu'on recristallise et on a $SO^3KO + ClMg$ [illegible]

$ClNa$

$SO^3CaO.\ SO^3NaO$

obtenir puis les soumettre à des cristallisations répétées.

2. Exploitation des salines.

a. Eaux de sources salines. A un moment donné de leur évaporation ces eaux donnent un dépôt connu sous le nom de Schlott et qui parait être une véritable combinaison, un sel double ($SO^3.CaO + SO^3NaO$), cette séparation porte le nom de schlottage. Le dépôt ainsi obtenu est traité par la plus petite quantité d'eau possible qui dissout le SO^3NaO après avoir décomposé le sel double et laisse du $CaO.SO^3$, par évaporation de cette eau on arrivera donc à du sulfate sodique.

Longtemps après le schlott vient se déposer un autre sel double; chlorure de potassium et de magnésium, ce dépôt est également repris par la plus petite quantité d'eau possible qui dissout le MgCl et laisse comme résidu du KCl qu'on purifie par plusieurs cristallisations.

b. Les eaux-mères des Marais-Salants renferment beaucoup de KCl, de NaCl du $KO.SO^3$, peu ou point de $NaO.SO^3$.

Ici, comme tout à l'heure l'évaporation étant poussée à un degré indiqué par l'expérience, il va se déposer du (KCl. MgCl) qui servira à la préparation du chlorure potassique.

Les eaux-mères évaporées jusqu'à 30° Baumé donneront un 1er dépôt mélange de NaCl et de SO^3MgO, on décante et on continue l'évaporation jusqu'à 34° B, nouveau dépôt de sulfate de potasse mêlé à du $MgO.SO^3$ enfin après élimination du dépôt, nouvelle évaporation jusqu'à 36°, dépôt de chlorure double ($\frac{KCl}{MgCl^2}$). Le 1er dépôt ($MgO.SO^3$ + NaCl) repris par l'eau

donnera par double décomposition du $MgCl$ qui restera dans les eaux-mères et du SO^3NaO que l'on obtiendra par cristallisation.

Le second dépôt ($SO^3KO + SO^3MgO$) peut servir à l'extraction du $MgO.SO^3$ par des cristallisations ménagées, mais on préfère l'employer à la préparation de $KO.CO^2$; à cet effet on le traite (procédé Leblanc) par du carbonate de chaux et du charbon; formation de CO^2KO, de MgO, d'oxysulfure de calcium ($CaO.CaS$) avec excès de $CaO.CO^2$. On reprend par l'eau qui dissout $KO.CO^2$ qu'on obtient par évaporation de la solution filtrée.

Enfin le 3e dépôt sert comme on l'a vu à la préparation du KCl.

3° Exploitation de la saline de Stassfurt.

Cette saline fournit du $NaCl$, du KCl et du $MgCl.KCl$ à différentes périodes de l'évaporation de la solution des sels.

Mais le chlorure de sodium fourni par cette exploitation est toujours mélangé d'une petite quantité de $CaO.SO^3$ qui empêche de l'employer aux usages culinaires. Quant au KCl que l'on en retire en forte quantité il est presque exclusivement employé pour transformer le NO^5NaO en NO^5KO par double décomposition: $NO^5NaO + KCl = NO^5KO + NaCl$

Enfin le chlorure double $MgKCl^2$ est transformé en $KO.SO^3$ en le décomposant en présence de $MgO.SO^3$: $MgKCl^2 + SO^3MgO = Mg^2Cl^2 + KO.SO^3$

— Réactions qui peuvent donner une idée générale du Mode de formation des Nitrates dans la nature. — Phénomène de la Nitrification. Différentes théories ont surgi pour expliquer ce fait.

Salines de Strassfurt.

Sylvite = ClK pas utilisé car il faut passer par le Sulfate (agricult.)

$+ IK + BrK$ — $Cl\,Ca + Cl\,Mg$ Tachydrite

4 — $Cl\,K + 2\,Cl\,Mg$. Carnalite — à laquelle on ajoute les eaux mères de la Kieserite = $ClK + 2\,ClMg + SO^3MgO$

$SO^3\,MgO.HO$ Kieserite

$BoO^3\,MgO + ClMg$ = Strassfurtite

3 — $Cl\,Mg$

$Cl\,Na$ pas exploité car Mg.

$Cl\,Na$

2 — $SO^3KO + SO^3MgO + SO^3CaO$ = Polyhalite qui avec $C = CaS + KS + MgCO^2 + KO.CO^2$ (insol.)

1 — $Cl\,Na$ dont l'exploitation a cessé

$SO^3\,CaO$ à cause de SO^3CaO

à 150 M.

Cette superposition est analogue aux sources salines.

$$\left.\begin{array}{r} SO^3.MnO \\ 2CrO^3KO \\ SO^3.KO \end{array}\right\} = AzO^4$$

1. Cavendish a démontré qu'en soumettant un mélange d'O et d'Az à l'influence d'une série d'étincelles électriques en présence d'un alcali, on obtenait des quantités appréciables de NO^5HO.

2e Berzelius a prouvé que NO^5HO se formait de même en faisant passer une série d'étincelles à travers un mélange d'Az, d'H et d'O.

3. On sait aussi qu'en faisant passer de l'AzH^3 sur du peroxyde de manganèse chauffé au rouge dans un tube en porcelaine, MnO^2 se trouve réduit à l'état de MnO et l'AzH^3 devient AzO^5HO ou plutôt NO^3 qui reste combiné à l'ammoniaque à l'état de nitrate ou de nitrite.

Pour reconnaître la présence des produits nitrés dans le résultat de cette réaction on ajoute SO^3HO qui donne seul des vapeurs nitreuses en cas de NO^3AzH^4O et qui en donne toujours en présence des rognures de cuivre si c'est du NO^5AmO qui s'est formé.

4. Une action oxydante à temp. élevée peut amener la transformation d'un sel ammoniacal quelconque en nitrate ou en nitrite. Certains qu'on obtient de l'acide nitrique en chauffant à une temp. élevée un mélange de SO^3AmO, de MnO^2 et de SO^3HO. (Kuhlmann)

5. En faisant passer lentement un courant de gaz AzH^3 sur un mélange de CO^2CaO et d'un peu de CO^2KO, l'oxyg. de l'air qui passe mélangé à AzH^3 suffit pour oxyder ce dernier et au bout de 8 à 15 jours, nous trouverons du nitrate de potasse dans notre mélange de CO^2KO et CO^2CaO.

6 Expériences de Schönbein. Schönbein a constaté que l'ozone facilite et accélère singulièrement l'oxydation de l'AzH^3 et sa transformation en [illegible]

oxygénés de l'Azote.

Ainsi: 1. Dans un flacon renfermant de l'AzH^3 gazeux, si l'on suspend un bâton de phosphore, ce dernier par oxydation lente produit de l'ozone lequel ne tarde pas à oxyder AzH^3 et à le transformer en nitrate ammonique.

En effet il suffit d'agiter le flacon avec un peu d'eau qui dissoudra les produits d'oxydation de AzH^3 et l'AzH^3 non oxydé, de saturer ensuite cette dissolution par du SO^3HO étendu d'eau et de la chauffer en présence de rognures de cuivre, il y aura dégag.t de vapeurs rutilantes; en cas d'une extrême dilution de produits nitrés les vapeurs rutilantes pourraient ne pas être visibles, il faudrait dans ce cas employer l'iodure de potassium en dissolution neutre et additionné d'un peu d'empois d'amidon; les vapeurs nitreuses mettront en liberté de l'iode, d'où formation d'iodure d'amidon; cette réaction est très-sensible.

2. Une autre expérience de Schoenbein qui, il est vrai, ne se rapporte pas directement à la nitrification, mais qui prouve du moins l'énergie de l'action oxydante de l'ozone considérée en général, consiste à suspendre un bâton de Ph. dans un ballon contenant du chlorure manganeux. Au bout de un ou 2 jours la solution de MnCl aura pris une teinte rouge qui se fonce de plus en plus et qui est dû à la production d'acide Mn^2O^7 qui s'est formé aux dépens de l'ozone.

3. Si dans un ballon contenant de l'ammoniaque on suspend un fil de platine chauffé au rouge, il y a production d'ozone qui oxydera AzH^3 et le transformera en nitrate ammonique.

4° MM. Thénard et Péligot mettent en présence dans un ballon du cuivre en limailles et une certaine quantité d'ammoniaque; au bout de peu de temps on observe une coloration bleue très intense de l'ammoniaque, et si on traite cette solution bleue par un acide, on constate un abondant dégagt. de vapeurs rutilantes. Ici le cuivre sert d'intermédiaire, il s'empare de l'O. de l'air sous l'influence d'$Az H^3$ à laquelle il le cède ensuite pour l'oxyder à son tour et la transformer en nitrite et en nitrate.

Voici donc une série d'expériences qui pourront nous donner la clef du phénomène de la nitrification.

1 On peut admettre en avant la formation de l'acide nitrique dans l'air par oxydation directe de l'azote à la faveur de l'électricité atmosphérique.

2. On peut supposer que le gaz ammoniac, se dégageant de matières azotées en voie de putréfaction, s'oxyde aux dépens de l'air à la faveur des corps poreux et donne lieu à la formation de composés oxygénés de l'azote.

3 Que des composés ammoniacaux se soient oxydés sous l'influence et à la faveur d'une autre oxydation.

4. Théorie de Dumas. C'est l'affinité des bases puissantes, chaux, potasse, soude, ammoniaque, pour un acide puissant qui détermine l'oxydation de l'$Az H^3$ résultant de la décomposition putride des matières animales et la formation des nitrates.

5 Enfin on peut faire intervenir l'action oxydante de l'ozone de l'air soit sur l'azote de l'atmosphère, soit sur l'$Az H^3$, produit de décompositions putrides.

Dans les nitrières artificielles, nous avons en présence des matières organiques en voie de décomposition, du fumier certains en présence d'un corps poreux qui est ord. le $CaO.CO^2$, le tout arrosé de temps en temps de lessives de cendres.

Au bout de 2 ans de séjour en tas, on commence à apercevoir une efflorescence de nitre. Que s'y est-il passé? Nous invoquerons d'abord les actions électriques sous l'influence desquelles l'Az de l'air se combinant à l'O de l'air formera du AzO^5HO qui rencontrant AzH^3 se dégageant des fumiers formera du nitrate ammonique; ce nitrate dans les conditions dans lesquelles il se trouve, ne restera pas inactif. Il agira sur le corps poreux $CaO.CO^2$ et sur le CO^2HO des cendres pour former du NO^5CaO et du NO^5HO plus du CO^2AmO.

Mais pendant ce temps il se sera formé de nouveau du NO^5HO dans l'atmosphère; ces NO^5HO rencontrant du CO^2AmO le décomposeront pour former de nouveau du nitrate ammonique destiné à réagir sur de nouvelles quantités de CO^2CaO et de $KO.CO^2$, pour reformer du CO^2AmO et a. s. s.

À ce point de vue l'AzH^3 produit de la fermentation putride, servirait donc de combin. intermédiaire qui se dégagerait dans l'air, irait y chercher NO^5HO (produit de la comb. direct. de l'Az et de l'O sous l'influence de l'étincelle électrique) retomberait sur les nitrières à l'état de NO^5AzH^4O pour céder son acide NO^5HO aux bases potasse et chaux qui s'y forment, et repasserait elle-même à l'état de CO^2AmO, nouveau corps volatil qui irait à son tour se dégager dans l'air pour y condenser NO^5HO et a. s. suite.

Mais il est évident que la production du corps NO^5H sous l'influence de l'électricité n'est pas la seule source de ce corps; car sans cela

CO^2CaO
CO^2MgO
SiO^3KO
$NH3$

} CO^2KO, ClK, $ClNa$ } =

NO^5CaO
NO^5MgO
NO^5KO
$NaCl$
$ClNa$
$2CO^2CaO$
$2CO^2MgO$

} bouillir =
$CO^2CaO + CO^2 \uparrow$
$CO^2MgO + CO^2 \uparrow$

$+ NO^5CaO$
NO^5MgO
| NO^5KO |
ClK
$ClMg$
} +

$+ CO^2KO =$ CO^2CaO
CO^2MgO

| NO^5KO |
| ClK |
| $ClMg$ |

comment expliquer la nitrification si rapide (relativement).
Or en effet l'ammoniaque elle-même et les produits ammoniacaux en général s'oxyderont à l'air tant par l'action du corps poreux (condensation de l'O) que par suite de l'affinité des bases chaux et potasse pour un acide puissant et se transformeront en nitrate ammonique qui réagira comme tout à l'heure sur les carbonates de potasse, de chaux, de magnésie.
La nitrification terminée, on lessivera la masse et on aura ainsi une solution contenant des nitrates de potasse, de chaux, de magnésie, plus un peu de nitrate ammonique n'ayant pas réagi, des chlorures de KCl et de NaCl (provenant des impuretés des cendres). A cette solution même on ajoutera de nouvelles lessives de cendres dont le $KO.CO^2$ réagissant sur les nitrates de chaux et de magnésie les décomposera en formant du $KO.AzO^5$ et les carbonates de chaux et magnésie, ainsi que des bicarbonates de ces 2 bases. Une ébullition prolongée déterminera la décomposition des bicarbonates, le dégagt de CO^2 et la précipitation des carbonates de chaux et de magnésie insolubles.
Le liquide obtenu par décantation contient du nitre et une quantité plus ou moins considérable de chlorures dont on le débarrasse par des cristallisations répétées, en le traitant comme nous l'avons indiqué plus haut (à propos de la préparation du $KO.CO^2$ par calcination de la crème de tartre).
Quant au nitre du Chili ou nitre cubique, c'est du nitrate sodique impur que l'on exporte en Europe et que l'on transforme en $KO.AzO^5$ par double décomposition. A cet effet on utilise les quantités considérables de KCl que fournit l'exploitation des salines de Stassfurt qui par double décomposition

donnera $NaCl + NO^5KO$ quand la solution est suffisamment concentrée.
Le nitrate sodique cristallise en rhomboèdres, il est très hygrométrique aussi ne peut-il pas être utilisé pour la fabrication de la poudre. Le NO^5KO qui est utilisé dans cette fabrication cristallise en aiguilles prismatiques. Le sulfate de potasse ainsi que celui de soude sont des produits secondaires de la préparation des acides HCl et NO^5HO.

1. $NO^5KO + SO^3HO = NO^5HO + SO^3KO$.
2. $NaCl + SO^3HO = SO^3NaO + HCl$.

Caractères des Sels de Potasse.

Un sel de potasse, soit chlorure, soit sulfate, soit acétate chauffé au chalumeau (dans la flamme d'une bougie de préférence) colore la pointe du dard en violet pâle. Il n'en est pas de même de certains silicates doubles renfermant de la potasse qui, en tant qu'infusibles ne sauraient jamais être essayés au chalumeau qui n'y décèle pas dans ce cas la présence de K.

1. Point de réaction ni par HS, ni par AzH^4S, ni par carbonates alcalins.
2. parmi les réactifs spécifiques des sels de potasse, nous trouvons:

a l'acide perchlorique, dépôt cristallin de $KO.ClO^7$

b. l'acide hydrofluosilicique. Dépôt gélatineux, transparent de fluosilicate de potasse, il est à remarquer que ce dépôt est transparent et n'est visible qu'après repos, à moins que la solution de sel potassique ne soit concentrée. Dans une solution étendue le dépôt ne se forme que lentement et forme comme une masse vitreuse au fond de la solution, retenant dans son sein des globules gazeux qui n'ont pu s'échapper et présentant un

Le nitrate nat. ont été trouvés au Pérou, à Ceylan au Chili

		Nitrate du Pérou
NO^5KO	18.3	$NO^5NaO = 65$
CaO	3.7	$ClNa = 29$
SO^3CaO	0.8	$INa + IO^5NaO = 0.7$
$ClMg$	0.2	$SO^3NaO = 3.$
$2CO^2CaO$	35.2	
Mat. insol.	45	
Eau	12	

phénomène de polychroïsme remarquable.

c. L'acide oxalique donne un ppté de bioxalate de potasse quand la solution est très concentrée.

d. L'acide tartrique de même un ppté de crème de tartre soluble comme le précédent dans un grand excès d'eau, dans un excès d'alcali (formation d'oxalates ou tartrates neutres de potasse plus solubles que les bisels) ou par addition d'un acide HCl par ex. (l'acide tartrique ou oxalique est mis en liberté, en même temps qu'il y a formation de HCl).

e. L'acide picrique ou carbazotique donne un ppté cristallin de picrate de potasse $\{K\, C^{12}H^2(AzO^4)^3\}$

$PtCl^2\, KCl$ f. Le bichlorure de platine donne par agitation un ppté jaune cristallin de chlorure platinico-potassique, peu soluble dans l'eau, mais qui se ppte mieux encore dans l'alcool dans lequel il est tout à fait insoluble.

g. La potasse caustique elle-même ne donne avec $PtCl^2$ qu'un léger dépôt qui disparaît par ébullition et est bientôt remplacé par un ppté brun de PtO^2. Mais si on sature d'abord la potasse caustique par HCl $PtCl^2$ y donne un ppté abondant.

Quand on a à faire à des sels potassiques à acide organique, on les décompose par la chaleur de manière à les transformer en $KO.CO^2$.

Dans le cyanure jaune et le cyanure rouge, on peut déceler la présence de K par les réactifs ordinaires, il n'y a que $PtCl^2$ qui ne puisse servir dans ce cas, si la potasse se trouve combinée à un oxyde jouant le rôle d'acide faible si par ex. elle se trouve à l'état d'aluminate, de chromite, de zincate etc

on procède autrement.

Zincate ou Aluminate de potasse. Il faut d'abord éliminer l'alumine par l'ammoniaque ou le chlorure ammonique, on la ppte ainsi à l'état d'hydrate d'alumine $Al^2O^3, 3HO$. On filtre, puis on élimine l'excédé de l'ammoniacal, on évapore à sec et on calcine. Le résidu sera du KCl.

Si le sel de potasse à acide minéral est insoluble comme par ex. l'uranate, le stannate, l'antimoniate de potasse, on dissout le sel dans HCl ou même l'eau régale, on transforme ainsi en K en KCl, l'urane en chlorure d'urane. $Ur^2O^3KO + 4HCl = 4HO + KCl + Ur^2Cl^3$.

l'antimoine en acide antimonique Sb^2O^5, l'étain en acide stannique SnO^2

1er cas. Uranate de potasse.

Après avoir dissous dans HCl on traite la solution par du AzH^4S qui ppte l'urane à l'état de sulfure ou plutôt d'oxyde d'urane hydraté $Ur^2O^3 \cdot 3HO$.

$$Ur^2Cl^3 + 8HO + 3AzH^4S = Ur^2O^3 + 3AzH^4Cl + 3HS.$$

avec dégag.t d'H. On filtre et la solution évaporée à siccité est calcinée pour éliminer AzH^4Cl, il reste du KCl.

2e Cas. Antimoniate ou Stannate de Potasse. ou Uranate de KO

Après avoir dissous dans l'eau régale, on filtre pour séparer le Sb^2O^5 ou SnO^2 on évapore à sec et on calcine, puis on reprend par l'eau qui dissout le KCl. Comme dernier caractère d'un sel de potasse nous citerons la propriété que possèdent ces sels de colorer la flamme de l'alcool (surtout les bords) d'une teinte violacée.

L'acide perchlorique = ppte avec KO

Le Sulfate d'alumine ppte la Potasse = Alun

S'il y a acides organiques, on calcine.
$\bar{O}, \bar{A}, \bar{T}, \bar{C}$.

Si on a du Zincate ou de l'Aluminate

$$\left.\begin{matrix} Al^2O^3KO \\ ZO \cdot KO \end{matrix}\right| + ClH = \left.\begin{matrix} Cl^3 Al^2 \\ Cl\,Zn \\ + ClK \\ ClK \\ ClH \end{matrix}\right\} + AmS = \begin{matrix} Al^2O^3 \\ ZnS \\ ClK + 3Am \\ ClAm \end{matrix}$$

$$\left.\begin{matrix} SbO^5KO \\ ClH \end{matrix}\right\} \left.\begin{matrix} SbO^5 \\ ClH \end{matrix}\right| + HS \cdot \frac{Sb^2S^3}{S\bar{H} + ClK}$$

Lepidolythe.

$$\left.\begin{array}{l} SiO^3 \\ Fl^2KS \\ Al^2O^3 \\ Fe^2O^3 \\ LiO \end{array}\right\} + SO^3 \quad \left.\begin{array}{l} Fl^3Si \\ SO^3KO \\ SO^3Al^2O^3 \\ -Fe^2O^3 \\ -LiO^3 \end{array}\right\} + ClO^2AzO \quad \frac{\begin{array}{l} Al^2O^3 \\ Fe^2O^3 \end{array}}{\left\{\begin{array}{l} SO^3KO \\ SO^3AzO \text{ on calcine} \\ SO^3LiO \end{array}\right.}$$

$$+PtCl^2 = \frac{PtCl^2ClK}{Cl^2Pt + SO^3LiO}$$

on calcine

Caractères des Sels de Soude.

Les dissolutions des sels de soude présentent des caractères négatifs avec la plupart ~~des sels de fer~~ des réactifs. Cependant le biméta-antimoniate de potasse y donne un précipité cristallin assez abondant de biméta-antimoniate de soude.

Les sels de soude (au chalumeau) colorent l'extrémité de la flamme en jaune très intense. Ils colorent de même la flamme de l'alcool en jaune.

Sels de Lithine.

Les sels de lithine n'ont pas de grand emploi dans les arts; on les emploie à faible dose en dissolution dans les eaux gazeuses, pour le traitement de certaines affections chroniques (sous forme de carbonate de Lithine).

La lithine se trouve dans la nature à l'état de sels insolubles phosphates ou
1. silicates. On part ord.t de la Lépidolithe, voir l'extraction de la lithine.
C'est un minerai complexe, formé de silice, de fluor, de manganèse, de lithium renfermant en outre du Fe^2O^3. On le réduit en poudre impalpable que l'on chauffe avec du SO^3HO. formation de fluorure de silicium $SiFl$ qui se dégage, de $Fe^2O^3 3SO^3$, de $MnOSO^3$, de $LiOSO^3$. On traite par du AmS après avoir saturé l'excès d'acide, précipitation de $MnS + 2FeS + S$. formation de sulfate ammonique. On filtre, on obtient un liquide contenant $LiOSO^3$, $AzH^4O.SO^3$ et l'excès d'AzH^4S. On vapore et l'on calcine pour chasser les sels ammoniacaux, il reste du $LiO.SO^3$.

2. On peut aussi partir de la triphylite, minerai renfermant de la lithine de l'alumine et du Fe^2O^3 combiné à de l'acide phosphorique. On la dissout dans

HCl, on obtient une liqueur contenant du LiCl, du Al^2Cl^3 du Fe^2Cl^3 et du $PO^5 3HO$ libre, ainsi que de l'HCl en excès. On additionne la liqueur de carbonate ammonique qui précipite le fer et l'alumine à l'état d'oxydes ($Fe^2O^3 3HO + Al^2O^3 3HO$). On filtre, on évapore à siccité, on calcine, il reste du LiCl que l'on peut transformer en $LiO.SO^3$ en le décomposant par SO^3HO. Lequel sulfate est facile à transformer en $LiO.HO$ en le traitant par $BaO.HO$.
La lithine ne donne pas de réaction avec les différents réactifs.
Le phosphate de soude donne un précipité de phosphate de lithine insoluble en présence d'une certaine quantité d'ammoniaque.
De plus un composé soluble de lithine LiCl p. ex. colore la flamme de l'alcool en rouge pourpre caractéristique.

Réactions des Sels Ammoniacaux.

Les sels ammoniacaux donnent des réactions à peu près analogues à celles des sels de potasse.

1. L'acide tartrique en excès donne un précipité de bitartrate d'ammoniaque un peu plus soluble que le bitartrate de potasse.
2. L'acide oxalique donne un précipité de bioxalate ammonique moins soluble que le sel d'oseille.
3. Le picrate ammonique est un peu plus soluble que celui de potasse.
4. le bichlorure de platine y donne un précipité caractéristique de chlorure platinico-ammonique.
5. la potasse caustique, la chaux et la ... mélangées avec un sel ammonique

$$\left.\begin{matrix} PO^5 \\ LiO \\ feO \\ MgO \end{matrix}\right\} ClH = \left.\begin{matrix} PO^5 3HO \\ Cl\,Li \\ Cl\,fe \\ Cl\,Mg \end{matrix}\right\} + Cl = \left.\begin{matrix} PO^5 3HO \\ Cl\,Li \\ Cl^3 fe^2 \\ Cl\,Mn \\ Cl \end{matrix}\right\} + AmO = \begin{matrix} PO^5 fe^2O^3 \\ \text{~~Cl Mn O~~} \\ Cl\,Li \\ Cl\,Am \end{matrix}$$

$PtCl^2$ + Cl Am. qu'on calcine

Pr. les sels secs d'ac. O il faut dissoudre.
Il n'y a que le BoO^3 et le PhO^5 ac. O qui ne soient pas volatils car il reste SO^3 et BoO^3

[illegible]

sec ou en solution, ou traité à l'aide de la chaleur, donnent un dégagt. de gaz ammoniac reconnaissable à son odeur, à son action sur le papier rouge de tournesol, et celui de curcuma (?) enfin aux vapeurs blanches qu'il développe en présence de HCl.

25 Bois (?)
100 HO
100 alcool
10 Ca Cl
4 gttes HCl

L'ammoniaque caustique en solution très étendue donne un dépôt noir (mercure soluble d'Hahnemann) avec le nitrate mercureux. ou le Hg_2Cl

Séparation des métaux de ce groupe.

1°. Étant donné un mélange de KCl et de NaCl, on en traite la solution par du $PtCl^2$, en l'additionnant d'une certaine quantité d'alcool. Ppté de $KCl.PtCl^2$. Après filtration on obtient en solution du NaCl plus l'excès de $PtCl^2$, on y fait passer un courant de HS en chauffant la solution. Ppté de PtS. On filtre, on fait bouillir pour chasser l'excès de HS puis on évapore à siccité et on obtient ainsi du NaCl.

Cet NaCl, résidu de l'évaporation se reconnaîtra 1. à la flamme jaune qu'il communiquera à l'alcool 2. au ppté grenu, cristallin qu'il donne avec le biméta-antimoniate de potasse.

2. Étant donné un mélange de KCl + LiCl, on évapore la solution à siccité et le résidu est repris par l'alcool qui dissout LiCl et laisse KCl. Le résidu repris par l'eau servira ensuite à donner les réactions caractéristiques des sels de potasse.

3 Étant donné un mélange de KCl + AzH^4Cl on le traite par un mélange de chaux éteinte et de KO.HO. Ce qui décèlera la présence de l'ammoniaque. Après avoir constaté la présence de l'AmCl dans un pareil mélange on en ppte une autre partie par du $PtCl^2$. ppté de $KCl.PtCl^2$ et aussi de $AmCl.PtCl^2$)

On filtre et le préc. mélangé des 2 chlorures doubles est calciné. Le chlorure platinico-ammonique est décomposé en AmCl et en PtCl² qui se dédouble lui-même en Cl² et en Pt qui reste ; le chlorure platinico-potassique est de même décomposé en Cl² qui se dégage et en Pt. + KCl qui restent. Le résidu de la calcination repris par l'eau fournira les réactions des sels de potasse.

4. Étant donné un mélange de KCl. NaCl, AzH⁴Cl, après avoir constaté la présence de l'ammoniaque au moyen de KOHO ou de CaO.HO on calcine une autre partie de manière à sublimer AzH⁴Cl ; on obtient comme résidu un mélange de KCl + NaCl que l'on traite comme ci-dessus.

5. Étant donné un mélange de KCl + NaCl + LiCl, on le traite par l'alcool qui dissout LiCl et laisse comme résidu KCl + NaCl.

6. Étant donné un mélange de NaCl + LiCl + AmCl, on traite par l'alcool qui dissout LiCl. Le mélange d'AmCl et NaCl est traité par PtCl² qui précipite AmCl à l'état de PtCl².AmCl ; filtrant on obtient une solution de NaCl contenant l'excès de PtCl², dont on la débarrasse par un courant de HS. Le liquide filtré et évaporé donnera du NaCl.

De même un mélange de LiCl + AmCl ou LiCl + NaCl serait traité par l'alcool qui dissoudrait LiCl et laisserait AmCl ou LiCl comme résidus.

7. Étant donné enfin un mélange des 4 chlorures de ce groupe, on commencerait par le traiter par l'alcool, pour éliminer LiCl et l'on retomberait ainsi dans un des cas ci-dessus indiqués.

Na
Li } alcool. $\frac{Cl\,Na}{Sol}$ + [illegible] de KO
$\overline{AmO}$ insol

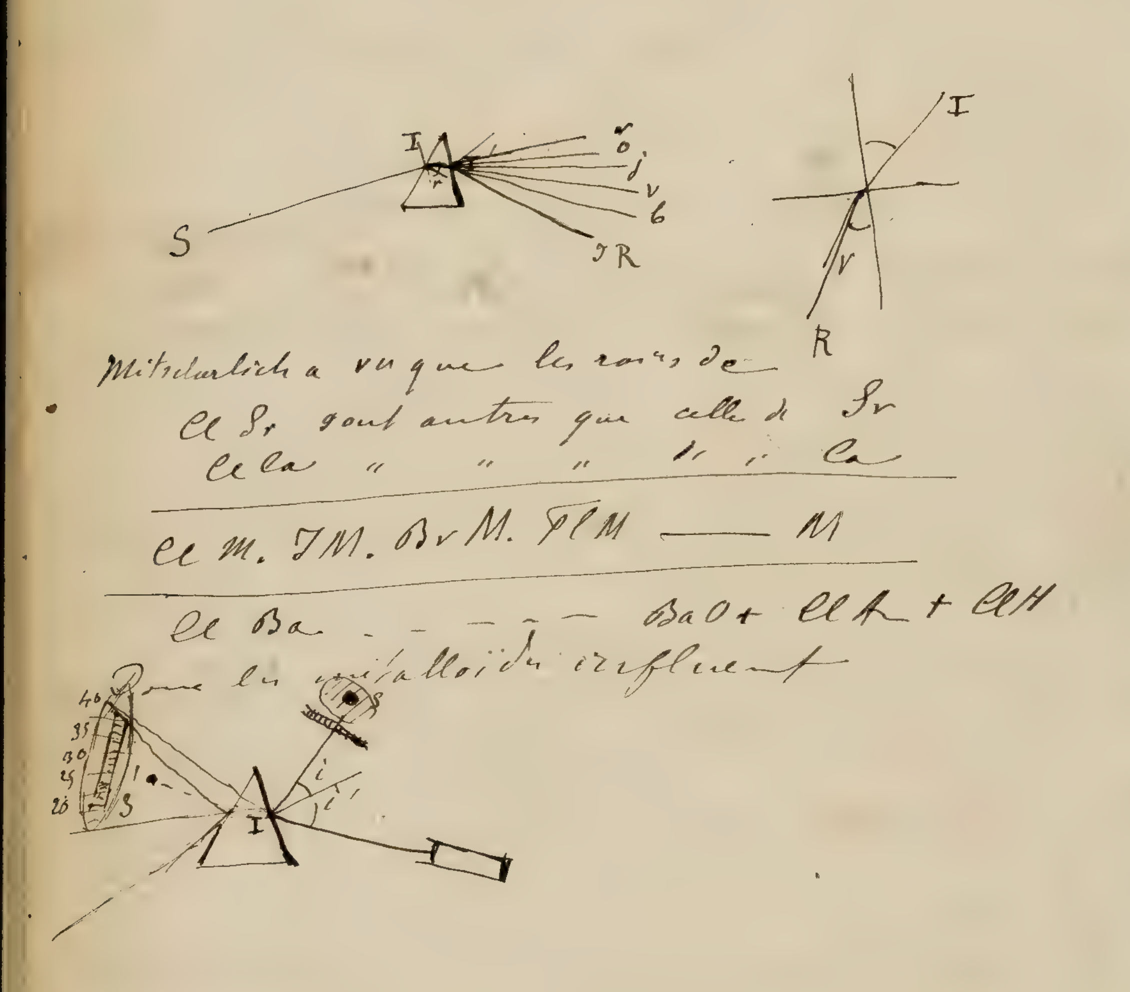
$\left.\begin{matrix} Cl\,K \\ Cl\,Na \\ Cl\,Li \end{matrix}\right\}$ + alcool $\frac{\text{Insol } \{ Cl\,K,\ Cl\,Na}{\text{sol } Cl\,Li}$ + CaO = AmO + $\frac{Cl^2Pt + Cl\,K \quad Cl^2Pt\,Cl\,Am}{Cl\,Na}$

a/ $\left.\begin{matrix} Cl\,K \\ Cl\,Na \\ Cl\,Li \\ Cl\,Am \end{matrix}\right\}$ + alcool $\frac{\text{Insol } \{ Cl\,K,\ Cl\,Na,\ Cl\,Am}{Li \text{ sol}}$ et si nitrate

on a $\left.\begin{matrix} NO^5\,KO \\ NO^5\,NaO \\ NO^5\,LiO \\ NO^5\,AmO \end{matrix}\right\}$ + SO^3 = $\left.\begin{matrix} SO^3\,KO \\ -\ NaO \\ -\ LiO \\ -\ AmO \end{matrix}\right\}$ + BaO = $\frac{AmO^H}{SO^3\,BaO}$ $\left.\begin{matrix} NaO \\ LiO \\ KO \end{matrix}\right\}$ + CO^2

b/

= $\left.\begin{matrix} CO^2\,KO \\ CO^2\,NaO \\ CO^2\,LiO \end{matrix}\right\}$ sol $\overline{CO^2\,BaO}$ } + ClH = et on retourne en a/



Mitscherlich a vu que les raies de
Cl Sr sont autres que celle de Sr
Cl Ca " " " " " Ca

Cl M. IM. BrM. FlM —— M

Cl Ba - - - - BaO + ClA + ClH
Donc les métalloïdes influent

Notions sur le Spectroscope.

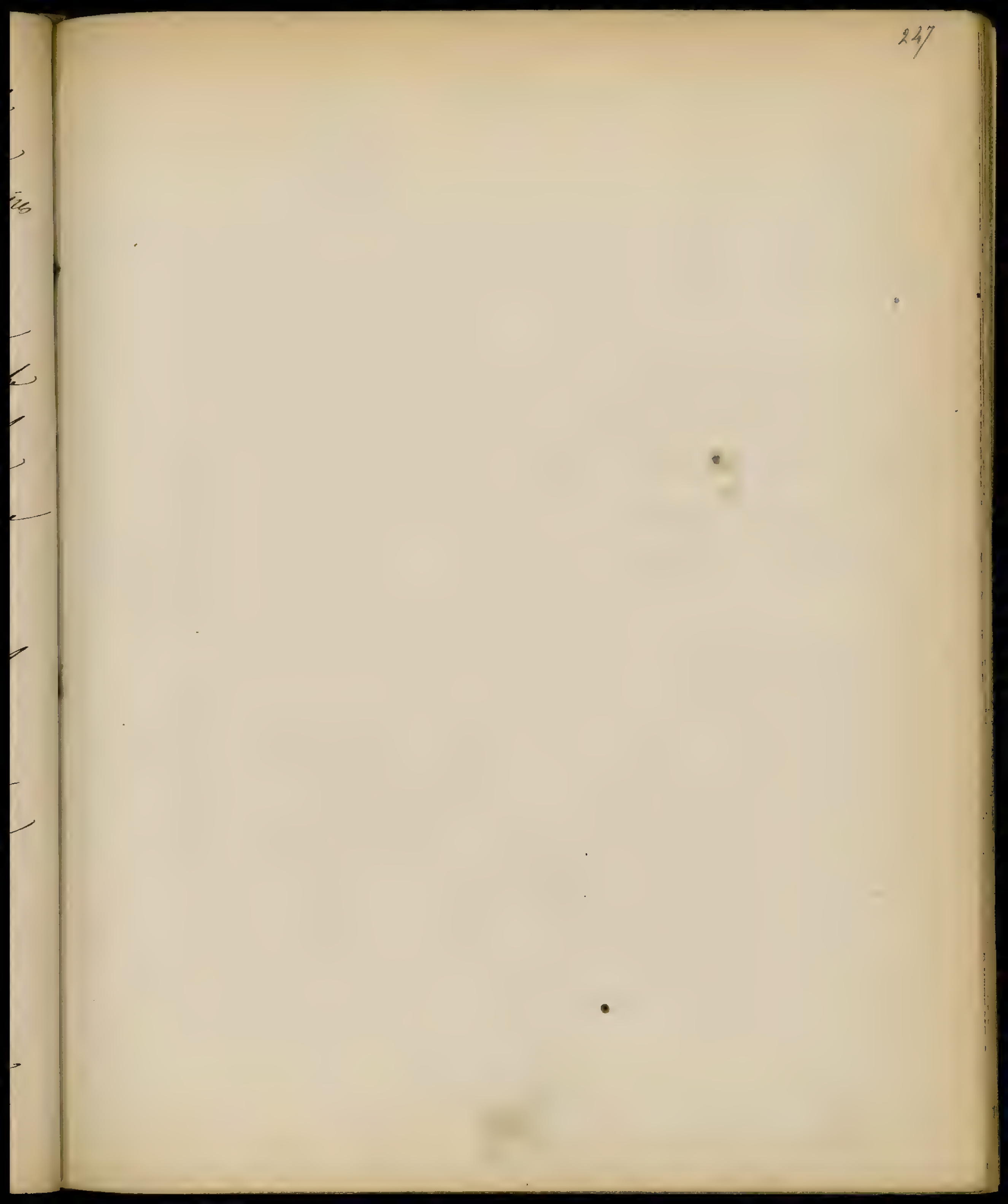
Plusieurs substances, notamment les alcalis et les terres, jouissent de la propriété de donner au dard du chalumeau et aux flammes peu éclairantes en général, des colorations spéciales, souvent caractéristiques. Toutefois lorsque plusieurs de ces bases se trouvent mélangées, ce caractère perd beaucoup de sa netteté et ne fournit plus que des résultats incertains. La nouvelle méthode de MM. Kirchhoff et Bunsen fondée sur l'observation des spectres des flammes ainsi colorées, permet au contraire de déterminer ces bases avec une entière certitude, même quand elles sont mélangées entre elles.

Ce nouveau moyen d'investigation rendra donc de grands services dans les essais qualitatifs, en permettant de constater, d'une manière aussi sûre qu'expéditive, la présence des moindres traces de corps dont la recherche par les procédés ordin: nécessitent des opérations longues et délicates. C'est ainsi que l'apparition dans le spectre de caractères n'appartenant à aucun corps connu, a conduit MM. Kirchhoff et Bunsen à la découverte de 2 nouveaux métaux le Caesium et le Rubidium qui se trouvent dans certains produits minéraux en quantités trop minimes pour qu'ils puissent être distingués du potassium dont ils partagent presque toutes les réactions.

Principes sur lesquels repose cette méthode analytique.

Spectre solaire. On sait qu'un faisceau de lumière solaire, pénétrant par une fente étroite dans une chambre obscure et tombant sur un prisme est non seulement dévié de sa direction primitive mais qu'il éprouve encore le phénomène de la dispersion. Reçu sur un écran le faisceau émergent

est dilaté dans une direction normale à l'arête du prisme et présente la série des couleurs (V. i. 6l. vert. f. 01. 2.) à laquelle on a donné le nom de spectre. Il est d'ailleurs facile de comprendre que les couleurs élémentaires qui concourent à la formation du spectre obtenu de cette manière ne peuvent pas être pures, mais qu'elles sont au contraire toujours forcément mélangées les unes aux autres. En effet chacun des faisceaux de lumière simple, contenus en nombre infini dans la lumière blanche donne en s'écartant dans l'ordre des réfrangibilités une image uniformément colorée, mais élargie de la fente, par suite du défaut de parallélisme des rayons solaires. Comme toutes ces images sont réunies dans un espace limité, dépendant du pouvoir dispersif du prisme, elles se superposent en partie et donnent nécess! un spectre continu dans lequel les couleurs au lieu d'être distinctes et tranchées sont fondues insensiblement depuis le violet jusqu'au rouge. Il est évident que ces images dont l'étendue dépend de la largeur de la fente, se superposeront d'autant moins que celle-ci sera plus étroite. On aurait donc un spectre dont les couleurs seraient très pures, s'il était possible d'employer une fente très petite. Mais cette condition ne pouvant être remplie sans diminuer considérablement l'intensité de l'image, on a eu recours à une disposition particulière qui permet à la fois d'obtenir un spectre brillant et d'isoler suffisamment les couleurs élémentaires. Cette disposition consiste à placer immédiatement après le prisme une lentille achromatique à long foyer, à une distance de la fente



au moins égale au double de la distance focale. Avec de la lumière homogène on obtiendrait ainsi au foyer conjugué une image nette et brillante dont la largeur serait d'autant moindre que la lentille serait plus éloignée de la fente. Il résulte de là qu'avec une fente relativt. assez large (0m,001 environ) on obtient un spectre dans lequel les couleurs élémentaires sont à peine superposées.

Raies de Fraunhofer. Le spectre obtenu dans ces conditions ne paraît plus continu, mais présente parallèlt. à la fente des lignes obscures connues sous le nom de raies de Fraunhofer. Ces raies dues à l'absence dans la lumière solaire de certaines couleurs élémentaires sont irrégulièrt. distribuées dans l'étendue du spectre, mais chacune d'elles occupe une place fixe et déterminée et devient dès lors un point de repère invariable. Fraunhofer a choisi, parmi les raies des différentes couleurs celles qui se distinguent le mieux et sont par suite les plus faciles à retrouver. Il les a désignées, en allant du rouge au violet, par les lettres A.B.C.D.E F G H; il désigne par des minuscules les raies de second ordre.

Le passage du faisceau lumineux à travers des milieux colorés diaphanes, solides ou liquides, a seulement pour effet d'affaiblir certaines couleurs du spectre, mais ne modifie en rien la disposition des raies. Il n'en est plus de même lorsque le faisceau traverse un gaz coloré, tel que NO^4, les vapeurs d'I [illegible], certaines couleurs élémentaires étant complètement absorbées, on voit apparaître dans le spectre beaucoup de raies nouvelles dont le nombre et la disposition varie avec le gaz employé.

spectres de diverses sources lumineuses. La lumière que réfléchissent la lune et les planètes donnent des spectres présentant exactement les mêmes raies obscures que celles qui appartiennent au spectre solaire direct, il n'en est pas de même pour les spectres que donnent les étoiles: les raies obscures ne s'y trouvent ni en même nombre ni disposées de la même manière. Les différences sont encore plus tranchées avec les lumières artificielles. Les spectres des corps incandescents (platine, chaux etc.) sont entièrement continus. Ceux des flammes, sans présenter les raies fixes de la lumière solaire, se font remarquer par la présence de bandes obscures mal définies et par l'apparition de raies brillantes. Ce dernier phénomène acquiert bien plus d'intensité pour le spectre de la lumière électrique. Les raies brillantes qu'on y observe sont dues à la présence d'une substance volatilisée. On a reconnu en effet qu'en plaçant un métal entre les charbons qui servent d'électrodes, on obtient des raies brillantes nouvelles dont la couleur et la disposition varient pour les divers métaux, mais qui se reproduisent toujours avec une rigoureuse identité pour un même métal. Il était donc permis de penser que ces raies brillantes provenaient de la superposition, au spectre continu des charbons incandescents, d'un spectre particulier à ces métaux, qui au lieu d'être continu serait formé de couleurs plus ou moins vives, séparées par de larges intervalles obscurs. C'est là ce que démontre l'observation du spectre produit par le passage de l'étincelle entre des électrodes [illegible] métalliques. On reconnait ainsi que les divers métaux

sont caractérisés par une ou plusieurs raies brillantes dont la couleur et la position sont parfaitement constantes pour chaque métal.
Malgré leur extrême netteté, ces caractères ne pouvaient être utilisés dans les recherches analytiques, à cause de la difficulté d'expérimentation. Il fallait donc trouver un moyen plus facile de produire et d'observer ces spectres, c'est ce que MM. Kirchhoff et Bunsen ont réalisé d'une manière aussi élémentaire qu'ingénieuse pour tous les métaux dont les combinaisons sont susceptibles de se volatiliser dans les flammes.

Spectroscope. L'appareil primitif de ces chimistes se compose d'une boîte A noircie intérieurement et reposant sur 3 pieds. L'une des parois verticales porte une petite lunette B dont l'oculaire est remplacé par un disque de laiton muni d'une fente verticale placée au foyer de l'objectif. C'est devant cette fente qu'on met la lampe D de manière que l'axe de la lunette rencontre les bords de la flamme. Un support E maintient un peu au-dessous de cet axe un fil de platine chargé de la perle du sel à examiner. Comme les raies brillantes qu'on cherche à examiner sont d'autant plus brillantes que la flamme est plus chaude et moins éclairante, il convient d'employer pour les essais le brûleur à gaz connu sous le nom de Bec de Bunsen.

Au centre de l'appareil et en face de la lunette B se trouve un prisme d'un angle de 60° supporté par un disque métallique mobile autour d'un axe vertical qui se termine au-dessous de la boîte par un miroir E: le levier H permet de donner un mouvement de rotation à cet axe. En

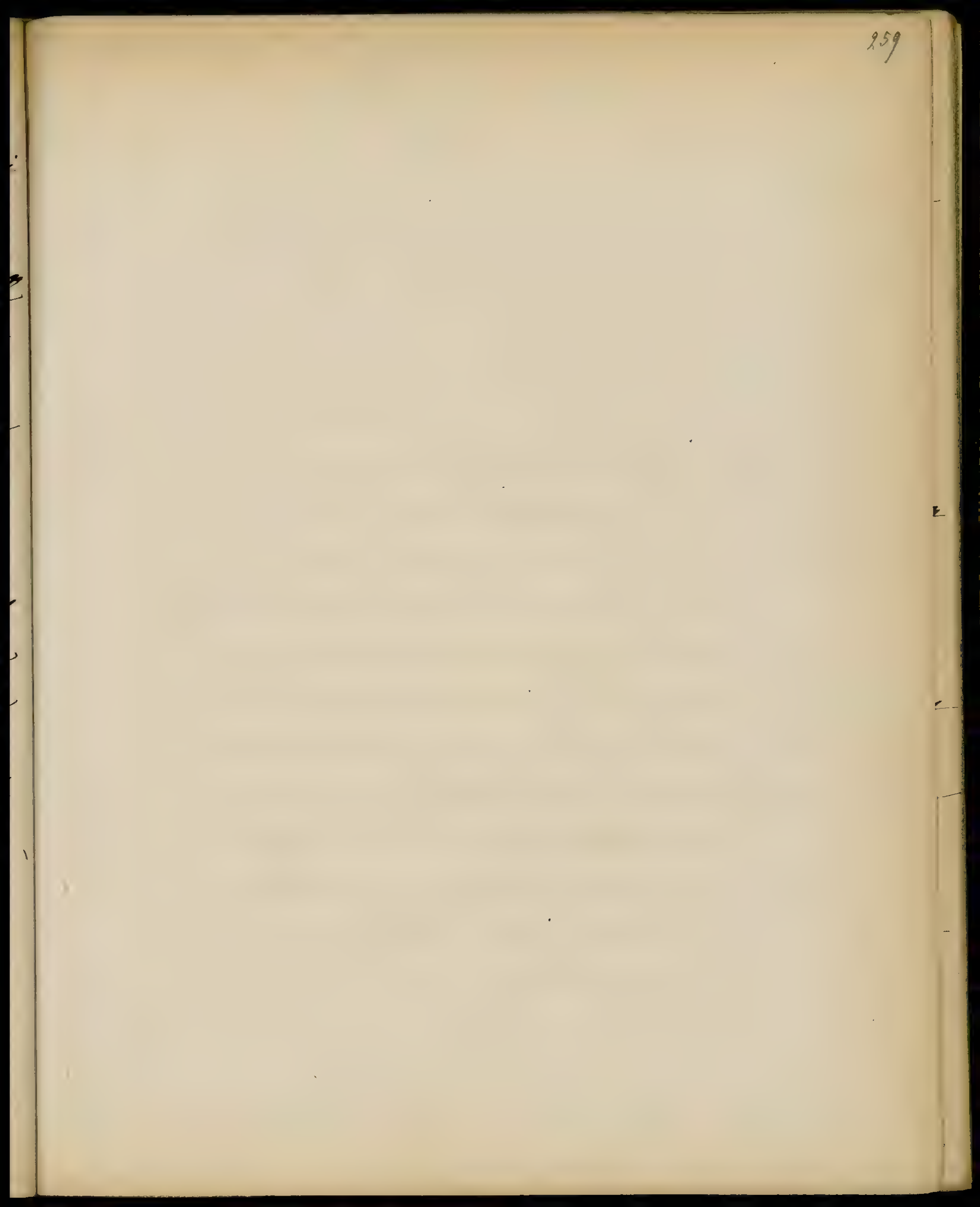
face du miroir on dispose une lunette servant à lire l'image réfléchie d'une échelle horizontale placée à une petite distance. Enfin sur une autre partie de la boîte se trouve une lunette G munie d'un fil vertical et disposée de manière à recevoir les rayons émergents du prisme.
L'objectif de la lunette C sert de collimateur, il a pour effet de rendre parallèles les rayons qui traversent la fente et par suite de donner un spectre net avec un appareil de petites dimensions. Quant au prisme il doit avoir un pouvoir dispersif considérable, le mieux est d'employer pour ces expériences un prisme creux renfermant du CS².
La lunette G dont le grossissement doit être faible sert à observer les différentes parties du spectre, on les amène successivt. sur le fil vertical de l'oculaire, en faisant tourner le prisme au moyen du bouton B.
Si pour chaque position du prisme on observe la division horizontale de l'échelle qui coïncide avec le réticule de la lunette placée vis-à-vis du miroir, on pourra mesurer les distances des diverses lignes brillantes d'un spectre et les rapporter aux raies de Fraunhofer qui servent de repère.

La disposition qui vient d'être décrite laisse cependant beaucoup à désirer en ce qui concerne la détermination des positions relatives des raies.
Voici une modification qui donne à ces mesures une grande précision.
Le plus grand côté de la boîte porte une ouverture O qui peut être fermée par un obturateur bc glissant dans une rainure, en face de cette ouverture et à une distance de 3 à 4 M. se trouve une règle divisée et

éclairé par une bougie. Lorsque une raie brillante a été amenée sur le réticule de la lunette d'observation C on fait glisser l'obturateur de manière à démasquer l'ouverture D, on voit alors par réflexion sur la surface étamée du prisme l'image de la règle et on détermine aisément la division à laquelle correspond la raie que l'on observe. On obtiendra une image nette de la règle en tirant convenablement l'oculaire de la lunette C, il faudra seulement pour mettre le spectre au foyer, rapprocher dans le même rapport le collimateur B de la fente afin que celle-ci paraisse située à la même distance que la règle. (Bien que les rayons qui émanent de la fente soient un peu divergents, on obtient ainsi des spectres d'une grande netteté.

Appareil de Steinheil. M. Steinheil de Munich a construit sur les indications de MM. Kirchhoff et Bunsen un appareil perfectionné bien préférable pour les recherches à celui qui vient d'être décrit. Un pied porte un disque sur lequel sont fixés le prisme de flint P et les 3 tubes de lunette mobiles autour du prisme. Le tube C est muni à son extrémité voisine du prisme d'une lentille ayant pour effet de rendre parallèles les rayons émis par la lumière à étudier, à l'autre extrémité il porte les diaphragmes à fente mobile qui réduit le faisceau de lumière à des dimensions convenables. Cette fente n'est libre qu'à moitié, sa partie inférieure est recouverte par un petit prisme de verre qui sert à envoyer au prisme intérieur P par une réflexion totale les rayons provenants d'une 2e source placée latéralement, tandis que

les rayons émis par la 1ère source traversent directement la partie supérieure de la fente. Cette disposition permet à l'observateur d'apercevoir dans la lunette B dirigée sur le prisme deux spectres, l'un au dessus de l'autre et de comparer la position relative de leurs raies. Le tube M est muni du côté du prisme d'une lentille et du côté opposé d'une échelle micrométrique placée au foyer de la lentille et éclairée par une lumière extérieure. L'image de l'échelle réfléchie par la face d'incidence du prisme se voit dans la lunette B et peut être amenée au parallélisme avec le spectre que l'on observe. Ce micromètre est une photographie, réduite au 1/15 environ, d'une échelle divisée en millim. Les traits de division qui se détachaient en noir sur un fond blanc apparaissent dans la photographie en clair sur un fond noir. Le prisme et l'objectif sont abrités de la lumière extérieure au moyen d'un tambour de cuivre noirci en dedans ou bien avec un écran de drap noir. Quand tout est en ordre, on voit l'image du spectre rasant le spectre dont on veut déterminer les raies. Si l'on connaît déjà par une observation préalable la position des raies de Fraunhofer, par rapport aux divisions de l'échelle, il est facile de rapporter au spectre solaire les raies brillantes du spectre que l'on étudie. C'est en opérant ainsi que Kirchhoff et Bunsen ont pu fixer la position exacte des raies des métaux alcalins et alcalino-terreux; chacune de ces raies est rapportée sur une échelle dont les divisions correspondent à celles du micromètre de leur appareil.



Découverte du Rubidium

En 1860 MM. Kirchhoff et Bunsen faisant l'analyse des eaux de Wiesbaden en avaient évaporé des quantités considérables. Éloignant ensuite les métaux des 4 derniers groupes par HS et AzH^4S, filtrant et évaporant la liqueur il leur restait en solution la potasse, la soude, la lithine. Puis transformant ces sels en chlorures, ils évaporèrent à siccité et reprirent par l'alcool qui dissolvant $LiCl$, laissa comme résidu KCl et $NaCl$. Traitant la solution aqueuse de ces 2 sels par $PtCl^2$, ils avaient obtenu un ppté jaune de $[PtCl^2 KCl]$, restait en dissolution $NaCl$ plus l'excès de $PtCl^2$ employé; filtrant la solution ils ont recueilli le ppté jaune, l'ont calciné (décomp. du chlorure double en $PtCl^2$ et en KCl; $PtCl^2$ se détruit en dégageant de Cl et résidu de Pt. KCl reste intact) Or le produit de cette calcination essayé au spectroscope a fourni à nos expérimentateurs outre les 2 raies rouge et violette situées aux 2 extrémités du spectre et caractéristiques pour le K, une autre raie rouge n'appartenant pas au K et due à un autre corps; ils en ont conclu la présence d'un métal autre que le K dans les eaux de Wiesbaden, métal inconnu encore précipitable comme le K à l'état de chloroplatinate.

Partant de cette idée, ils ont ppté des quantités considérables de cette eau à l'état de chloroplatinate de potasse et du métal x. Remarquant ensuite que le $PtCl^2.KCl$ est bien insoluble dans l'eau froide mais qu'il se dissout parfait.t dans l'eau bouillante, ils ont traité le ppté successiv.t par 5 fois 10, 15, 20 fois son poids d'eau bouillante, évaporant chaque fois à siccité la solution et calcinant le chloroplatinate, puis examinant au

spectroscope le produit de cette calcination, ils n'y ont trouvé que de faibles traces du métal X. Le résidu insoluble dans l'eau au contraire, calciné puis également examiné au microscope ne donnait plus, après épuisement par 20 fr. d'eau bouillante que cette raie caractéristique rouge du métal X. Il n'y existait plus. La couleur rouge de ces 2 raies placées à l'extrême gauche a fait donner le nom de Rubidium à ce métal. Ils le trouvèrent ensuite dans un minerai riche en lithine. La lépidolithe. Bunsen après avoir séparé le chloroplatinate de rubidium du KCl par des lavages prolongés à l'eau bouillante et avoir calciné le résidu insoluble, puis repris le produit de la calcination et l'eau pour séparer le KCl du Pt en éponge, évapore la solution de chlorure de Rubidium et on a séparé le métal par l'électrolyse. Plus tard il partit du bitartrate de Rubidium qu'il calcine avec du noir de fumée. Le bitartrate devenu carbonate par la calcination ne tarde pas à être réduit par le C à l'état de métal qui distille et est recueilli dans l'huile de naphte.

Du Caesium.

Quelque temps après les mêmes chimistes répétant l'expérience des eaux de Wiesbaden sur les eaux de Dürkheim en séparant le K et le rubidium à l'état de chloroplatinates. Ce précipité calciné et examiné au spectroscope leur présenta les spectres caractéristiques du K et du Rb 2 raies bleues n'appartenant à aucun corps connu. Dans l'espoir de trouver un nouveau parent du K ils traitèrent comme ci-dessus

ClK } ; $Cl^2Pt . ClK$ qu'il on calcine
$ClNa$ }
$ClLi$

Pt
[$ClNa$] qui a donné 1 raie jaune

$ClK + Cl^2Pt$ avec l'eau bouillante 19 fois de + en + la raie de K disparaît et quelque 1 raie rare devient de + en + forte. De là Rhubidium
En mettant encore avec HO chaude dont vu 1 raie bleue. Enlevant la raie du Rhub. s'en allant et la raie bleue s'accentue
= Caesium.

$Cl^2Pt . ClK$
$Cl^2Pt + ClR$ } l'eau   On calcine = Pt
$Cl^2Pt + ClCae$

$Cl R$
$Cl Cae$ $+ SO^3HO$

$= SO^3 Rhub$
$SO^3 Cae$ } + BaO = RhubO, CaeO, BaO } + CO^2 = $BaOCO^2$ / $CO^2 Rhub$ / $CO^2 CaeO$.

+ alcool = $CO^2 RhbO$ insol raie rouge / $CO^2 CaeO$ sol. raie bleue

le ppté par l'eau bouillante. Après dissolution complète de $PtCl^2HCl$, le résidu calciné et derechef examiné au spectroscope fit apparaître très nettement les 2 raies bleues du nouveau métal Y.

Leur idée se trouvant ainsi confirmée, ils calcinèrent leur mélange de $(PtCl^2.RbCl)+(PtCl^2.YCl)$, débarrassé de $PtCl^2.HCl$ par lavage à l'eau bouillante. Ils obtinrent du $Pt + RbCl$ et du YCl. Ces 2 chlorures dissous dans l'eau et séparés de Pt par filtration furent ensuite transformés en sulfates. A cet état ils furent traités par $BaO.HO$ pour éliminer SO^3HO. Restait en dissolution les oxydes alcalins à l'état d'hydrates, plus un excès de $BaO.HO$. En faisant passer un courant de CO^2 les 3 oxydes se transformèrent en carbonates, $BaO.CO^2$ se ppta. Nouvelle filtration, la solution alcaline évaporée à siccité fut reprise par l'alcool qui, dissolvant une partie du résidu, laissa l'autre à l'état insoluble. Cette dernière partie ne donna au spectroscope que les 2 raies rouges du rubidium, avec de vagues raies bleues, dues à des traces infimes du nouveau métal. Quant à la partie soluble dans l'alcool, c'était du carbonate de Y, caractérisé par 2 belles raies bleues d'où son nom de Caesium.

Comme le rubidium, le Caesium existe aussi dans la plupart des lépidolithes. On les trouve encore l'un et l'autre dans les feuilles de tabac, dans le thé vert, dans le jus des betteraves.

Equivalent du rubidium = 85,

" " caesium = 133.

Du Thallium.

La découverte de ce métal est due à l'analyse spectrale, William Crookes a aperçu le 1er en 1861 une belle raie verte en examinant au spectroscope les raies formées par une flamme dans laquelle il avait introduit une petite quantité de dépôts formés dans les chambres de plomb de certaines fabriques de SO^3HO. Il a nettement exprimé l'opinion que cette raie caractérisait un nouveau métal auquel il a donné le nom de Thallium, mais il n'a point réussi à obtenir ce métal à l'état de pureté et par conséquent à fournir la démonstration certaine de sa découverte.

Cette démonstration est due à M. Lamy qui a obtenu le thallium à l'état de pureté sous forme d'un métal lourd dont il a fait connaître les principales combinaisons.

On rencontre le thallium en très petite quantité dans certaines pyrites et lorsqu'on les fait servir à la préparation de SO^3HO, il se concentre dans les chambres de condensation disposées dans quelques fabriques avant les chambres de plomb où se forme SO^4H. Dans ces mêmes chambres viennent se condenser l'arsenic des pyrites à l'état de AsO^3, l'antimoine à l'état de SbO^3, le mercure à l'état de $HgO.SO^3$, le cuivre (car du CuS des pyrites est toujours entraîné en plus ou moins forte proportion) à l'état de $CuO.SO^3$, le sélénium à l'état de SeO^3 et enfin le thallium ainsi que le Pb à l'état de sulfates.

On traite les boues par l'ammoniaque puis par AmS qui précipite les Pb. Cu. Th. Hg à l'état de sulfures, le Sb et As restant en dissolution

Dans les Ch. de Plomb on a : (α)

		SO^2	SO^3	AmS
S Cu	SO^3CuO	SO^2	SO^3CdO	AsS^3 AmS
S Fe	SO^3FeO	SO^2 + Cd	— HgO	+ CdS
S Cd		SO^2 + Hg	AsO^5 + AsO^3	HgS
S Hg		SO^2 + AsO^2	SeO^3	SeS
S As		SO^2 + SeO^2	TeO^3	TeS
S Se		SO^2 + TeO^2	SO^3TlO	TlS
TeS				
PbS	SO^3PbO	SO^2 + Tl	SO^3PbO	PbS
TlS				

$ClH + NO^5HO$	+ $\bar{O}$ AmO. d AmO
Cl Cd ↗	$\bar{O}$ Tl
Cl Hg	
SeO^3	
TeO^3	
Cl Tl	
Cl Pb	
SO^3PbO	

Les Allemands prennent le résidu (α) et traitent par IK

I Cd . IK
I Hg IK
I — IK

I Tl insol

 On prend aussi la Calamine (Freiberg)

$$\left.\begin{array}{l} ZnO\ CO^2 \\ CdO\ CO^2 \\ PbO\ CO^2 \\ TlO \cdot CO^2 \end{array}\right\} + SO^3HO = \left.\begin{array}{l} SO^3 ZnO \\ SO^3 CdO \\ SO^3 PbO \\ SO^3 Tl \end{array}\right\} + Zn \quad \begin{array}{l} Cd \\ Pb \\ Tl \end{array}$$

gepflegtes

$$\frac{SO^3 PbO}{\left.\begin{array}{l} SO^3 CdO \\ SO^3 TlO \end{array}\right\}} + SO^3 = \quad + KI = \frac{ICd\ IK}{ITl}$$

en faveur de l'acide d'AmS à l'état de sulfates solubles. Le ppté séparé par filtration est repris par HCl qui dissout les 4 métaux à l'état de chlorures mais la dissolution n'est pas complète CuCl et HgCl étant seuls solubles, tout le thallium est ppté à l'état de TlCl très peu soluble, qui peut se trouver mélangé à du PbCl égal^t peu soluble.

On recueille le ppté sur filtre et pour le débarrasser du PbCl qu'il peut retenir, on le décompose par SO^3HO de manière à transformer en sulfates. $PbO.SO^3$ sera insoluble, $TlO.SO^3$ passera en dissolution. Cette solution examinée au spectroscope donne la raie verte caractéristique du thallium qu'on peut en retirer à l'état métallique en le ppitant à l'aide d'une lame de zinc.

On peut encore l'obtenir à l'état métallique en calcinant dans un creuset le chlorure de thallium avec un mélange de CO^2KO et de charbon. Il se forme du CO, du KCl et le thallium métallique se rassemble au fond du creuset où il forme un culot par refroidissement.

M. Bunsen a trouvé tout récemment que le minerai Blende de Goslar renfermait des proportions très notables de thallium à l'état de sulfure. Pour l'en retirer il traite le minerai par SO^3HO qui dissout le fer le zinc, le thallium, le cuivre, le cadmium. La solution filtrée est traitée par un courant d'HS qui ppte le cuivre et le cadmium (en presque totalité) Il filtre et la solution qui renferme les sulfates de fer, de zinc, de thallium est mise en contact avec une lame de zinc qui ppte le thallium (ainsi que le cadmium, s'il n'a pas été en totalité par HS en premier lieu) à l'état métallique.

On reprend le pp^té par l'eau régale qui dissout le thallium, le zinc et le cadmium. Le mélange des chlorures évaporé est décomposé par SO^4H, transformation en sulfates, dont la solution est enfin décomposée par l'iodure potassique; il y a formation d'iodure de cadmium soluble et d'iodure de thallium insoluble.

Crookes qui n'était pas arrivé au thallium pur l'avait considéré comme un métalloïde et la placé à côté du soufre et du sélénium. Mais Lamy de Lille la mis à la véritable place à côté de Pb, comme lui il est lourd (D=9) mou, malléable, ductile, de couleur grise. Mais si les propriétés physiques le rapprochent du Pb, il se place sans contredit à côté du K par ses propriétés chimiques. Comme le K il forme des aluns, ces sels sont isomorphes avec les sels de potasse. Enfin analogie de plus avec le K en obtient le poids atomique du thallium en divisant 6.66 par sa chaleur spécifique, de même que pour le K.

Le thallium forte 2 sortes de combinaisons: on connait un protoxyde TlO, un peroxyde TlO^3, un protochlorure $TlCl$, un perchlorure $TlCl^3$. (Ce dernier en dissolution concentrée dans l'eau, additionnée d'AmCl, puis d'AmO donne un pp^té blanc, véritable chloramidure de thallium, comparable au chloramidure de mercure) Il forme de même 2 iodures TlI et TlI^3.

<u>Réactions</u> HS rien; AzH^4S pp^té de sulfure noir. SO^3HO ne pp^te pas les sels de thallium. KI les pp^te en TlI jaune. $HOCO^2$ forme de même un pp^té jaune. Enfin CO^2KO ne les pp^te pas.



$SO^3\ BaO$
$CO^2\ BaO$ } dans la nature

Pr. faire BaCl on prend les résidus de Cl

$$\left.\begin{array}{l} Ba\ S \\ Cl\ Mn \\ Cl^3\ fe^2 \end{array}\right\} + CO^2\ BaO \cdot \frac{Cl\ Mn}{CO^2 fe^2 O^3} + Ba\ S = Mn\ S + BaCl$$

$Cl\ Ba$

Second Groupe. (Ba. Sr. Ca. Mg)

Des sels de Baryte.

C'est par la transformation du carbonate et du sulfate de baryte qu'on prépare les autres sels ou combinaisons du baryum.

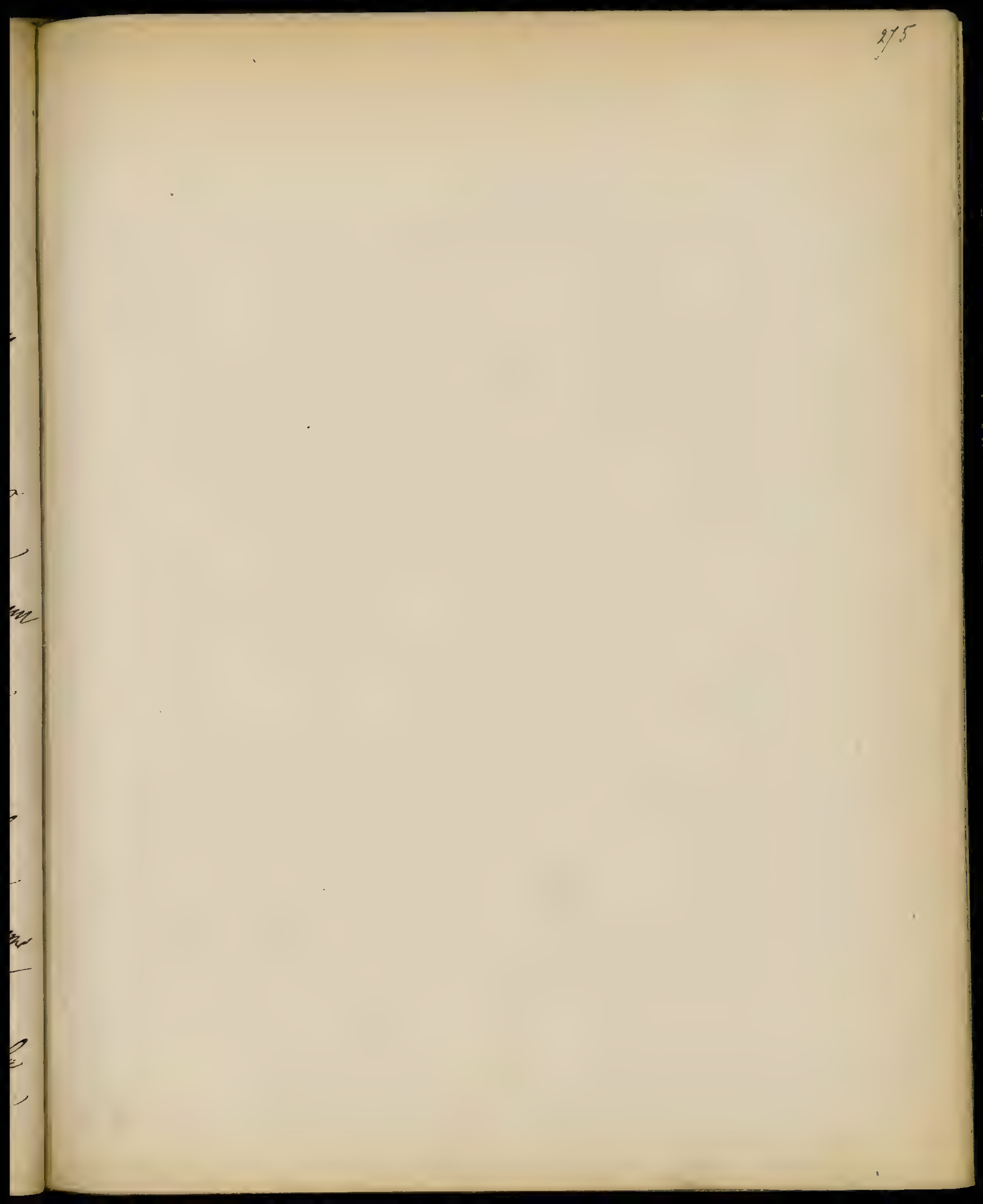
$BaCl$ 1. Pour obtenir dans l'industrie le Chlorure de Baryum, on part du sulfure produit de la réduction du sulfate par le charbon, on traite la solution de ce sulfure par du chlorure de manganèse formation de MnS qui se ppte et de $BaCl$ qui reste dans la solution, le liquide filtré est soumis à l'évaporation, puis obtenir les cristaux de $BaCl$.

Mais l'évaporation est une opération dispendieuse, aussi préfère-t-on calciner en présence même de $MnCl$ le mélange de charbon et de SO^3BaO, Le BaS résultant de cette réduction se trouve alors décomposé par $MnCl$ à mesure de sa formation pour donner $BaCl + MnS$. De plus au lieu de $MnCl$ pur on emploie pour faire cette double décomposition les résidus de la préparation du Cl (solution résultant de l'action de HCl sur la pyrolusite MnO^2). Ces résidus renferment toujours du HCl employé en excès, il est donc avantageux de saturer cet excès de HCl qui décomposerait BaS avec dégagt de HS (il n'y aurait que peu de MnS de formé). Cette saturation se fait au moyen de la craie ou mieux encore par CO^2BaO natif qui transforme HCl en $BaCl$. Quant au fer provenant tant du MnO^2 que du CO^2BaO, il se trouve évidemment dans la liqueur à l'état de Fe^2Cl^3, la solution étant saturée de Cl, il suffit donc de faire bouillir qq. instants avec un suffisant excès de CO^2BaO qui seul

être employé impur, comme nous l'avons vu dans la 1re partie du cours à propos de cette même opération, pour porter tout le Fe^2Cl^3 à l'état de $Fe^2O^3,3HO$ avec dégagt. de CO². On filtre après ébullition on expose le produit à la dessication [illegible] ou l'on soumet à la calcination.

2. M. Kuhlman à Lille, utilise pour la préparation du BaCl les vapeurs perdues qui se dégagent toujours dans la fabrication de l'HCl. À cet effet il fait communiquer la dernière bonbonne avec une série de vases en grès communiquant tous entre eux et renfermant du $BaO.CO^2$ en suspension dans de l'eau. HCl décompose $BaO.CO^2$ en CO^2 et en BaCl. Le dernier de ces vases communique en outre avec une citerne assez vaste dans laquelle tombe constamment mais lentement une pluie fine contenant du $BaO.CO^2$ en suspension, cette pluie est traversée de bas en haut par les gaz s'échappant des bonbonnes, de sorte que au sortir de cette citerne, les gaz sont tout à fait exempts de HCl retenu en totalité par Ba.

Toutes ces solutions étendues sont ensuite ou bien traitées par de HCl concentré dans lequel BaCl trs extrémement peu soluble, ou bien portées à l'état de $BaO.SO^3$ par addition de SO^3HO. Le produit de cette opération est consommé depuis quelques années en quantités considérables pour la peinture à l'huile, le $BaO.SO^3$ est obtenu de la sorte en poudre plus tenue que celle qu'on obtient en pulvérisant le produit naturel. On l'emploie de préférence à la céruse à cause de sa blancheur et de la durée de sa



couleur, aussi est-il probable qu'il la supplantera tout-à-fait dans un avenir très prochain.

Le sulfate de baryte peut aussi être obtenu directement par action du SO^3HO sur le $BaO.CO^2$ naturel, mais dans ce cas le $BaO.SO^3$ déjà formé entrave toujours l'opération puisqu'il forme une couche lourde difficile à pénétrer sur le CO^2BaO non décomposé. On évite cet inconvénient en ajoutant une petite quantité de HCl au SO^3HO; dans ce cas il y a 2 réactions chimiques: HCl attaque $BaO.CO^2$, CO^2 se dégage et il se forme du BaCl, ce dernier à son tour est décomposé par SO^3HO; HCl est remis en liberté et pourra agir sur une nouvelle quantité de $BaO.CO^2$ tandis que la base reste à l'état de $BaO.SO^3$, de sorte qu'une faible quantité de HCl qu'on ajoute suffit pour opérer la dissolution de $BaO.CO^2$ en quantité presque indéfinie.

Pour obtenir le nitrate de baryte on peut utiliser les vapeurs acides perdues dans la préparation de l'acide nitrique qu'on fixe comme tout-à-l'heure les vap. d'HCl au moyen de $BaO.CO^2$; pour retirer le sel de cette solution étendue on ajoute NO^5HO concentré qui jette le $BaO.NO^5$ à l'état cristallin.

On peut l'obtenir encore en décomposant une solution très concentrée et bouillante de NO^5NaO par une dissolution égal. concentrée et bouillante de BaCl. Par refroidiss. de la liqueur il se dépose des cristaux de NaCl; $BaO.NO^5$ reste dans la solution et peut être retiré des eaux mères par évap.

L'hydrate de baryte commence à être préparé en grand pour la

consommation des raffineries de sucre. On emploie en effet des quantités considérables pour séparer des mélasses le sucre cristallisable pouvant encore y être renfermé. $BaO.HO$ en précipite le sucre cristallisable à l'état de sucrate de baryte peu soluble; les sels de chaux etc. restant en dissolution. Ce précipité mis en suspension dans de l'eau est ensuite traité par un courant de CO^2 qui le décompose en sucre qui se dissout et qu'on peut obtenir par évapon et en CO^2BaO qui rentre dans la consommation et sera ultérieurement employé comme baryte hydratée.

Les sels barytiques du commerce sont tous plus ou moins impurs, on les purifie par des cristallisations successives.

Réaction des sels solubles de Baryum (soit $BaCl$, soit $BaO\,NO^5$)

1. Chauffés au chalumeau, ils colorent l'extrémité du dard en jaune verdâtre; ils donnent la même coloration à la flamme de l'alcool.
2. Ils ne donnent pas de précipité ni par HS ni par AzH^4S.
3 par les carbonates alcalins (ammonique, sodique, potassique) précipité de CO^2BaO soluble en entier dans HCl, NO^5HO.
4 par les bicarbonates alcalins, précipité moins abondant, le bicarbonate de baryte étant assez soluble dans l'eau.
5 l'ammoniaque caustique ne précipite pas les sels solubles de baryte (le $BaO.HO$ étant relatt très soluble dans l'eau) à moins qu'il ne contienne du CO^2AzH^4O. Ce caractère peut donc servir à déceler la présence de CO^2AmO dans l'AmO
6 De même $KO.HO$ donne dans une solution très concentrée de sel

barytique un pp^té cristallin de $BaO.HO$ soluble dans l'eau (à moins que la pot. caustique ne renferme plus ou moins de carbonate)

7 Les sulfates ou SO^3HO étendu donnent un pp^té fort abondant, insoluble dans HCl, AzO^5HO et dans l'eau régale.
Une solution saturée de $CaO.SO^3$ donne égal^t un pp^té abondant de SO^3BaO
Une solution saturée de $SrO.SO^3$ est relat^t moins soluble que le $CaO.SO^3$ donne elle-même dans une solution concentrée de sel de baryte un trouble mais qui demande du temps pour se produire. Il faut ici agir sur des solutions de baryte concentrées, la solution de $SrO.SO^3$ étant elle-même déjà très étendue d'autant plus que le $BaO.SO^3$ quoique le plus insoluble de ces 3 sulfates, n'est cependant pas tout-à-fait insoluble et se dissout dans une quantité considérable d'eau.

8. L'acide hydrofluosilicique donne un pp^té de fluosilicate de baryte insoluble dans l'eau, complètem^t soluble dans HCl et l'eau régale. Si il peut arriver que le réactif employé ne soit pas tout-à-fait exempt de SO^3HO et dans ce cas le fluosilicate, étant accompagné de sulfate, ne se dissoudrait pas en entier dans l'eau régale.

9. Le chromate neutre de potasse donne un pp^té abondant de $BaO.CrO^3$ soluble dans AzO^5HO et HCl. (Il se forme dans ce cas du $BaCl$ ou du $BaO.AzO^5$ avec mise en liberté d'acide chromique qui se portant sur l'excès de chromate neutre employé en excès formera du bichromate et changera la couleur jaune en rouge-orangé foncé) et pp^té de cette solution par AzH^4O, cette dernière saturant l'excès de HCl ou

ou NO^6H employé, le BaCl ou $BaO.NO^5$ formé, se trouvant en présence de bichromate alcalin (voire même en présence de chromate alcalin neutre le bichromate ayant été saturé par l'excès d'ammoniaque) sera comme dans le précédent ppté à l'état de chromate de potasse.

10. Le bichromate de potasse donne un dépôt de chromate neutre de baryte qui ne se forme qu'au bout d'un certain temps et qui comme tout à l'heure est soluble dans HCl et NO^5HO.

N.B. Pour les sels de baryte, si on veut redissoudre les ppté produits par leurs réactifs dans HCl ou $NO^5.HO$, il faut avoir soin d'étendre la solution d'eau, car même dans une dissolution moyennement concentrée, les acides HCl et NO^6H déterminent la réaction du sel qui serait formé en dissolvant le ppté; ce dépôt pourrait être à tort considéré comme résidu d'une dissolution incompl. du ppté de la réaction.

11. Le $PhO^5 2NaO.HO$ forme un ppté de $PhO^5.3BaO$ soluble dans les acides.

12. Les acides tartrique et oxalique ne pptent pas les sels de baryte, il faut préalablement les saturer par de l'ammoniaque: il y a formation de tartrate ou d'oxalate d'ammoniaque qui est capable d'opérer la double décomposition avec le sel de baryte et de former un ppté blanc soluble (dans l'un et l'autre cas) dans les acides HCl et NO^6H, soluble même dans un grand excès d'eau.

Des Sels de Strontiane.

Les produits naturels à l'aide desquels on prépare les sels solubles de strontiane, chlorure ou nitrate, sont le sulfate et le carbonate

On arrive dans l'industrie au chlorure, au nitrate et au sulfate de strontiane d'une manière tout à fait identique à celle qui nous donne les sels de baryte correspondants.

Réaction des Sels solubles de Strontiane.

1. Ils colorent l'extrémité de la flamme du chalumeau et la flamme de l'alcool en pourpre magnifique; aussi les sels de strontiane sont-ils la base des feux de Bengale rouge.

2. Comme les sels de Baryte, pas de réactions avec HS et AzH^4S.

3° Par les carbonates alcalins ppté blanc de $SrO\,CO^2$ soluble dans les acides HCl et AzO^5HO étendus.

4 par les bicarbonates alcalins ppté peu abondant, le bicarbonate de SrO étant assez soluble dans l'eau, mais devenant abondant en soumettant le liquide à l'ébullition, le bicarbonate se dédoublant alors en CO^2 et en $CO^2\,SrO$ neutre qui se ppte.

5 L'ammoniaque et la potasse ne donnent de ppté que dans les solutions très concentrées; donne un ppté gélatineux, soluble dans l'eau.

6 SO^3HO étendu et sulfates solubles: ppté abondant de $SrO.SO^3$.
Une solution saturée de $CaO.SO^3$ ppte une solution concentrée de sel de strontiane; $SrO.SO^3$ étant moins soluble que $CaO.SO^3$, tandis qu'une solution concentrée de $SrO.SO^3$ ne donnera évidemment rien avec les sels de strontiane (caractère distinctif d'avec les sels de baryte)

7 Acide hydrofluosilicique. Pas de ppté. (Autre réaction distinctive)
La propriété que possède ce réactif de ne pas ppter un sel soluble de SrO

permet de constater sa pureté, l'absence de SO^3HO dans le réactif. En effet un acide hydrofluosilicique pur de SO^3HO ne donnera rien avec SrCl; pour peu qu'il contienne des traces de SO^3HO, il donnera avec SrCl un ppté insoluble dans l'eau régale.

8. Le ClO^5HO donne un ppté jaune de $SrO.ClO^5$ soluble dans HCl et NO^5H.

9 Le Bichromate de potasse ne donne rien avec les sels de strontiane (tandis qu'il ppte les sels de baryte). Mais si l'on a affaire à un bichromate renfermant des traces de SO^3HO, ce dernier pptera directement le sel de strontiane ou bien il donnera naissance à du chromate neutre qui pptera une partie du sel de strontiane

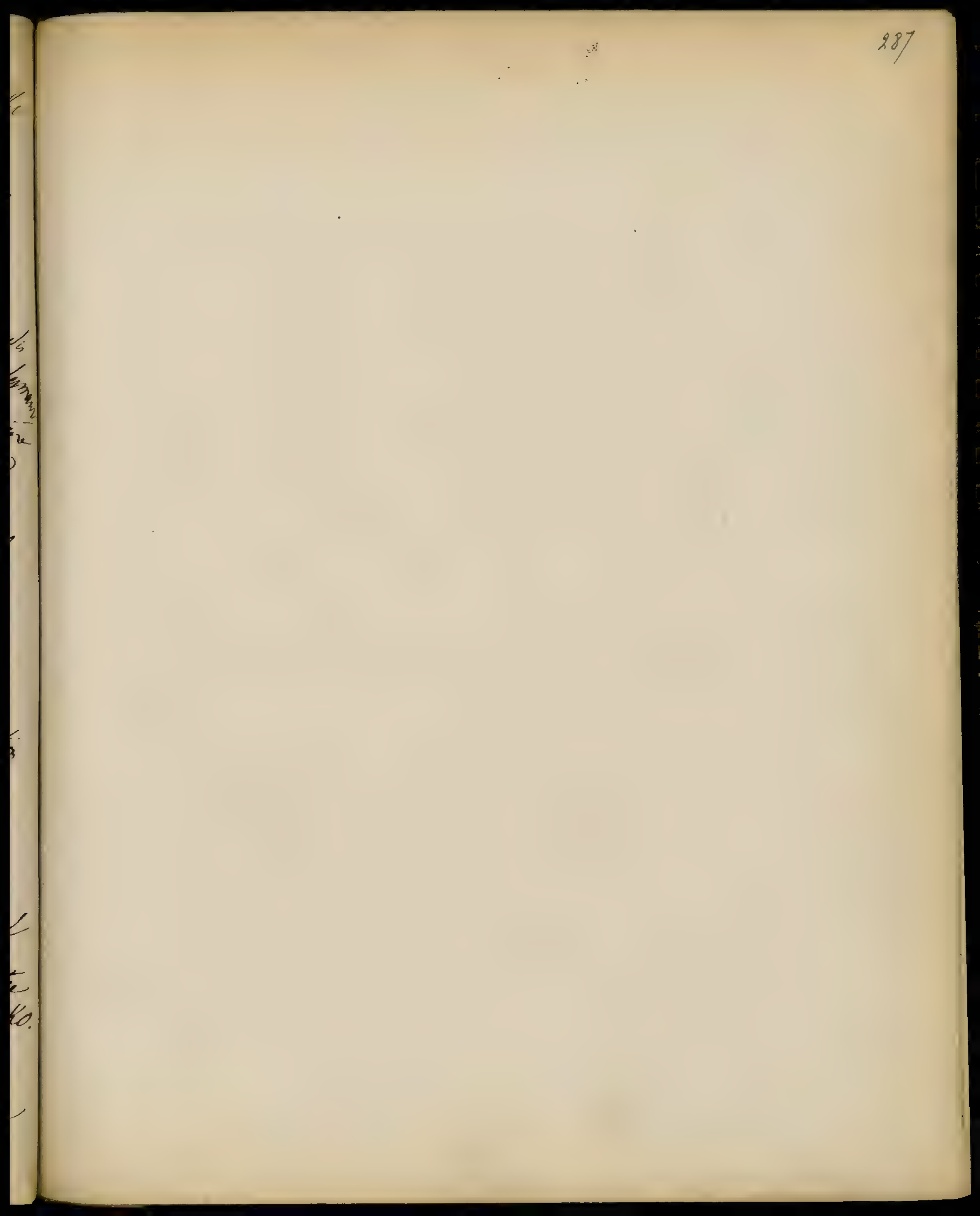
10 L'acide tartrique ne ppte pas les sels de strontiane à moins qu'il ne soit préalablt saturé par l'ammoniaque.

11. L'acide oxalique ppte directt. les sels de strontiane, mais le dépôt ne se produit que très lentement

12 Enfin une solution saturée d'oxalate de baryte ppte une solution concentrée de sel de strontiane avec formation de $C^4Sr^2O^8$.

Additions à propos des sels de Baryte, de Strontiane et de Chaux

Quand on a à faire à un sel insoluble de baryte, de strontiane ou de chaux, insoluble égalt dans les acides HCl ou NO^5H, pour reconnaître la base du sel, on fait bouillir ce sel avec $NaOHO$ ou mieux avec CO^2KO. Soit p. ex un sulfate insoluble, faisons bouillir pendant longtemps avec du $NaO.CO^2$, une partie plus ou moins considérable du sulfate sera



288

décomposé formation de $NO \cdot SO^3$ et de carbonate de la base, carbonate également insoluble, on filtre et on obtiendra du $AO \cdot SO^3$, dont l'acide sera facile à reconnaître (par BaO dans le cas de SO^4H par le NO^5H_2O, si c'est du AsO^5, par la formation d'un ppté de phosphate ammoniaco magnésien, si c'est l'acide PO^5) Ce qui reste sur filtre sera un carbonate insoluble, plus une certaine quantité du sel primitif qui n'aura pas été décomposé, on le lavera rapidement pour ne pas laisser à la double décomposition inverse le temps de se produire puis on traitera le ppté ainsi lavé par du HCl qui dissoudra le carbonate formé dont il dégagera CO^2, en formant un chlorure dont il sera facile de reconnaître la base à ses réactions caractéristiques.

Il est à remarquer qu'on peut remplacer $NaOCO^2$ par CO^2AmO pour opérer la double décomposition avec les sulfates insolubles, mais le SO^3CaO et le SO^3SrO se décomposent seuls dans ces circonstances (formation de sulfate ammonique et d'un carbonate) le $BaO \cdot SO^3$ n'est pas attaqué du tout dans ces conditions.

Des Sels de Chaux.

La chaux se trouve dans la nature à l'état de carbonate et de sulfate. On peut des résidus de la préparation de CO^2 pour préparer les sels de chaux. Ces eaux-mères contiennent de $CaCl$ plus du fer à l'état de $FeCl$. Pour les débarrasser de ce dernier produit on pourrait:

1° Procédé: évaporer le sel jusqu'à siccité, puis le faire fondre dans un creuset en fer pendant un temps assez long. A cette température

Fe^2Cl^3 est décomposé en Cl et en Fe^2O^3 qui reste anhydre; le Cl peut aussi se dégager à l'état de HCl. Après refroidissement on reprend par l'eau pour dissoudre le $CaCl$, on filtre et on fait cristalliser par évaporat.

2. Un autre procédé consiste à transformer Fe^2Cl^3 en Fe^2O^3 par un courant de chlore qui agit d'une part sur une fraction suffisante de solution CO^2NaO on fait bouillir d'autre part la solution et on y ajoute le précipité recueilli et lavé, on maintient l'ébullition pendant 1 heure et demie environ, jusqu'à ce que tout le fer soit précipité ce qu'on reconnaît en filtrant une portion du liquide et traitant par AzH^4O ou AmS. $Fe^2Cl^3 + 3(CO^2CaO) + 3HO = Fe^2O^3 \cdot 3HO + 3CaCl + 3CO^2$.

Le sulfate de chaux hydraté ou gypse est consommé en énorme quantité dans l'industrie des plâtriers soumis à une légère calcination il perd son eau d'hydratation, devient anhydre et constitue le plâtre. Ce dernier a la faculté de reprendre son eau d'hydratation par le gâchage et de former un hydrate qui durcit très vite à l'air. Il n'en est pas de même d'une autre variété de SO^3CaO naturel qui existe à l'état anhydre et qu'on a déjà essayé d'hydrater par tous les moyens possibles sans pouvoir y arriver, aussi ne peut-il être substitué au plâtre, on ne lui a pas jusqu'à présent trouvé d'autre application pratique qu'en agriculture, où l'on l'emploie pour amender les terres maigres.

M. Pelouze a cependant proposé d'utiliser d'une autre manière les énormes quantités de SO^3CaO anhydre qu'on trouve dans la nature, en le

<u>Craie</u>

Diatomées et Globigérines? = Craie
+ Mat. organique – qui peut agir comme
ferment (Béchamp)

CaO + Silice + Vap. d'Eau = Silicate de CaO
ou Ciment

fournirait à la prépon de l'acide sulfurique ~~concentré~~. Voici comment.
On introduit un mélange de 100 k. de plâtre cuit ou de $CaO.SO^3$ anhydre (anhydrite) et de 20 à 25 kil. de coke en poudre dans une cornue en fonte semblable à celles employées dans la fabrication du gaz à éclairage. On calcine le mélange pendant 3 à 4 heures.
La réaction qui s'établit entre le plâtre et le charbon donne du CaS qui reste à l'état pulvérulent et du CO^2 mêlé de 5 à ~~6 centièmes~~ centièmes de CO qui se rend dans un gazomètre. Le CaS est mis dans un étouffoir en tôle et on le laisse refroidir à l'abri du contact de l'air. On le mouille ensuite avec un peu d'eau, on l'étale sur des tablettes ou sur de la mousse dans de grandes caisses où l'on fait arriver CO^2 du gazomètre.
Ce gaz sous l'influence de l'eau attaque rapidement CaS, produit un popt de $CaO.CO^2$ et un dégagt de HS presque pur. On enflamme HS qui forme du SO^2 et du HO, on dirige le produit de la combustion dans une chambre de plomb où SO^2 devient SO^3HO.
Gossage (?) propose une autre réaction moins compliquée et qui consiste à faire un mélange intime de sable et de l'anhydrite qu'on expose à la temp. du rouge vif, il se forme du silicate de chaux et il se dégage du SO^2 et de O, l'acide sulfurique anhydre ne pouvant pas exister à cette tempert. Cette décomposition exige en effet une tempre très élevée, on la facilite beaucoup en faisant passer sur le mélange de sable et de plâtre un courant de vapeur d'eau. Les gaz qui se sont produits dans cette réaction, SO^2+O peuvent être transformés facilement en SO^3, il suffit

de les faire passer sur de la mousse de platine légt. chauffée.

Ces 2 procédés essayés sur une grande échelle, n'ont pas donné, comme source de production de SO^3HO, les résultats auxquels on aurait pu s'attendre.

Réactions des Sels de Chaux.

1. Rien par HS, ni par AzH^4S.

2. Carbonates alcalins: formation de CO^2CaO entièrement soluble dans les acides, soluble dans AzH^4Cl. Aussi s'il y a préexistence de chlorure ammonique dans la liqueur, ce sel peut masquer complt. la réaction des carbonates alcalins.

3. Les bicarbonates alcalins donnent dans une solution concentrée de sel calcaire un ppté cristallin soluble dans une plus grande quantité d'eau.

4. La potasse et l'ammoniaque ne le pptent pas, BaO.HO en ppte la chaux à l'état de CaO.HO, ppté soluble dans une grande quantité d'eau

5 Le SO^3HO et les sulfates solubles pptent les sels calciques en solution concentrée, non en solution très étendue.

Les solutions calciques concentrées ne donnent pas de ppté ni avec $CaO.SO^3$ en solution saturée, ni avec une solution saturée de $SrO.SO^3$.

6. Rien avec l'acide hydrofluosilicique.

7 Le C^2O^3HO ppté blanc

8 Le bichromate de potasse ne donne rien

9 L'acide tartrique libre ne ppte pas les sels de chaux, saturé par

un alcali il donne un ppté soluble dans AzH^4Cl.

Si donc on a à faire à du CaCl en solution et que l'on emploie AzH^4O pour saturer l'acide tartrique, le ppté de tartrate de chaux ne paraîtra jamais, car par la réaction du tartrate ammoniaque sur le CaCl, il se formera du tartrate de chaux et du AzH^4Cl qui redissoudra le ppté de tartrate de chaux à mesure qu'il se forme et masquera de la sorte la réaction. D'un autre côté dans certaines conditions une réaction apparente pourra avoir lieu et faire croire à la présence de chaux, et même elle n'y existe pas : si en effet on sature l'acide tartrique incomplt. par l'AzH^4O, il pourra se former un ppté demeurant très abondant de bitartrate d'ammoniaque.

10. L'acide oxalique, les oxalates de potasse ou d'ammoniaque, même en solution très étendue y donnent un ppté abondant d'oxalate de chaux. Les dissolutions saturées d'oxalate de baryte ou de strontiane donnent toutes deux un véritable ppté dans les dissolutions concentrées de sel calcaire.

11. Le $PhO^5\,2NaO\,HO$ y donne un ppté blanc très abondant de $PhO^5\,3CaO$ très soluble dans l'acide acétique, ainsi que dans les sels ammoniques (chlorure ou sulfate)

12. Les sels calcaires colorent la flamme de l'alcool et particulièrement la flamme du chalumeau en jaune pâle.

Séparation des sels de chaux, de strontiane et de baryte.

1. au moyen des sulfates.

$SrO.SO^3$ avec	SO^3CaO avec	
BaCl. ppté.	ppté. abondant	Donc parmi les sulfates c'est le sel de baryte qui est le moins soluble et SO^3CaO qui l'est le plus.
SrCl rien	trouble et dépôt lent.	
CaCl rien.	rien.	

2. Au moyen des Oxalates.

Oxalate de baryte.	Oxalate strontique	
BaCl rien	rien	Parmi les oxalates celui de baryte est le plus soluble et celui de chaux l'est le moins.
SrCl ppté lent	rien	
CaCl ppté abondant	ppté abondant.	

Des Sels de Magnésie.

La magnésie existe dans la nature : 2 eaux de mer,

1. A l'état de combinaison avec la silice (sous forme de silicate double talc, péridot, serpentine) 2. à l'état de carbonate natif (giobertite) 3. à l'état de carbonate double de magnésie et de chaux (dolomie) 4 dans les marais salants. 5 dans les sources magnésiennes 6 dans les schistes alumini-fères associé aux pyrites de fer et de cuivre à l'état de $MgO.SO^3$. 7 dans les salines de Stassfurt.

Extraction industrielle.

1. On pourrait utiliser dans ce but un des derniers dépôts qui se forme dans l'évaporation des eaux des marais salants, dépôt constitué par

Peridot
Pyroxène } silic. anhydres
Amphibole

Stéatite { $SO^3 MgO \cdot HO$ (Ecume de Mer)
Magnésite } hydraté
Serpentine

Séparation

1) Cl Ba { Fl^3Si $\frac{\text{Sr Cl sol}}{}$
Cl Sr

Cl Ba } CO^2KO $\frac{\text{insol}}{\text{sol}}$
Cl Sr

Cl Ba { alcool $\frac{\text{insol}}{\text{sol}}$
Cl Sr

SO^3BaO
$SO^3SrO + CO^2 \ldots O$
$= SO^3BaO$ insol
$CO^2SrO + ClH$ sol

Cl Ba { + $(Fl^3Si)^3$ $\frac{\text{ppté}}{\text{Cl Ca}}$ — 0
Cl Ca { $(FlH)^3$

Cl Ba { + CrO^3KO $\frac{\text{ppté}}{\text{sol}}$
Cl Ca

Cl Ba } + NO^5 = $BaONO^5$
Cl Ca } $CaONO^5$
+ alcool $\frac{\text{ppté}}{\text{sol CaO}}$

Ba Cl } + SO^3 ou SO^3NaO = $\frac{BaO\,SO^3 \text{ ppté}}{MgO\,SO^3 + SO^3NaO}$
Mg Cl

Sr Cl { + CO^2 ... CO^2SrO / CO^2CaO + NO^5 = NO^5SrO / NO^5CaO + alcool $\frac{\text{insol}}{\text{sol}}$
Ca Cl

Cl Sr } + alcool $\frac{\text{sol}}{\text{insol}}$
Cl Mg

308

ou bien $\frac{Cl\,Sr}{Cl\,Mg} + CO^2\,AmO = \frac{CO^2\,SrO}{CO^2\,MgO}$ + 2 Carbonate

$\left.\begin{array}{l}Cl\,CaO\\ Cl\,MgO\end{array}\right\} + \bar{O} = \frac{\bar{O}\,CaO}{Cl\,Mg\,\bar{O}}$ il se forme ensuite $\frac{\bar{O}\,CaO \cdot \bar{O}\,MgO}{\text{sel double}}$

$\begin{array}{l}Cl\,Ca\\ Cl\,MgO\end{array} + CO^2\,AmO$ $\frac{\text{insol}}{\text{sol.}}$

Suite Page 311

Dans l'évap. des Eaux de Sources on a

1) $Cl\,Na + Cl\,Mg \cdot SO^3\,MgO$ — 30° B

2) $SO^3\,KO - SO^3\,MgO$ — — 34° B

Donc de la mer on obtient

$SO^3\,MgO \left\{\begin{array}{l}SO^3\,NaO\\ SO^3\,KO\end{array}\right.$

Des Eaux de Sources on a $Cl\,K + Cl\,Mg + \frac{SO^3\,MgO}{\text{trop peu}}$

Dans la mine de Stassfurt on a

| $Cl\,K + Cl\,Mg$
$SO^3\,MgO + HO$ |

$SO^3\,KO$
$SO^3\,MgO$

un mélange de SO^3MgO et de SO^3HO. Mais comme le SO^3MgO y est pour fort peu et que l'extraction de la magnésie en serait fort peu avantageuse on préfère employer le dépôt tout entier pour la préparation du CO^2HO en le traitant par le procédé Leblanc. Dans cette calcination CO^2HO à mesure qu'il se forme réagit sur $MgO.SO^3$ aussi longtemps qu'il y en a pour le transformer en $MgO.CO^2$ et pour repasser lui-même à l'état de $HO.SO^3$. Cet $MgO.CO^2$ passe au résidu avec l'oxysulfure de calcium en devenant peut-être lui-même oxysulfuré et est considéré comme déchet : quant au $HO.SO^3$ il est transformé dans la suite de l'opération en CO^2HO.

2. On pourrait de même utiliser le dépôt de chlorure double de magnésium et de potassium qui se forme dans le traitement des produits des mines de Stassfurt. C'est en effet ce que l'on fait : on traite par l'eau en plus petite quantité possible le dépôt de $MgCl.KCl$; décomposition du chlorure double, dissolution de $MgCl$ qu'on utilise ultérieurement. Quant au résidu de KCl, on le redissout à son tour et on l'utilise pour la transformation du nitre cubique en nitrate de potasse.

3. Mais on part ord.t des eaux magnésiennes qui, par évaporation fournissent du SO^3MgO qu'on purifie par plusieurs cristallisations.

4. Ou encore on part de la dolomie que l'on traite par SO^4H ; dégag.t de CO^2, formation de $CaO.SO^3$ hydraté et de $MgO.SO^3$ soluble. Comme le SO^3CaO est aussi peu soluble dans l'eau, on pourrait se contenter de filtrer, d'évaporer et de faire cristalliser SO^3MgO. Mais industriellement on préfère évaporer à sec le produit de la réaction de SO^3HO sur la dolomie

et de calciner, on obtient ainsi du $CaO.SO^3$ anhydre complèt. insoluble et du $MgO.SO^3$ anhydre, mais qui reprendra avec la plus grande facilité ses $7\,HO$ de cristallisation pour se dissoudre dans l'eau. Il suffit donc de reprendre par l'eau le produit de la calcination, de filtrer et de faire cristalliser.

5. Le plus souvent encore on utilise les schistes magnésifères: on les calcine à cet effet à une certaine tempér.; les pyrites de fer et de cuivre s'oxydent à cette tempér. au contact de l'air et passent à l'état de sulfates de fer et de cuivre. Quant au soufre que les pyrites contiennent en excès, car ce sont de véritables bisulfures (CuS^2. FeS^2) il s'oxyde égal.t passe à l'état de SO^3HO qui réagissant sur le silicate de magnésie, fournit du $MgO.SO^3$ avec mise en liberté de la silice. On reprend par l'eau le produit de cette oxydation, si la calcination n'a pas été poussée trop loin on retrouve $MgO.SO^3$ en dissolution. Pour séparer le fer et le cuivre, on ajoute à la solution de l'hydrate de magnésie récemment préc.é on opère comme il a été dit pour la baryte et d'autres sels. (Cal.{?} ...) Il est clair qu'on pourrait aussi employer $MgO.CO^2$ à cet effet; la réaction terminée on filtre et on fait cristalliser. Berzelius propose de préc.er le Cu à l'état de CuS en y faisant passer un courant d'HS, puis on ajoute à la liqueur saturée de HS de l'AmO qui formera avec HS du AmS destiné à préc.er le fer. Seulement il se forme ici une quantité de sulfate ammonique proportionnelle aux quantités de $FeO.SO^3$ et $CuO.SO^3$ qui se trouvaient primit.t dans la liqueur, ce

Dolomie

SO^3CaO ou chauffe   { SO^3CaO / $MgOSO^3$ }   + HO, peu SO^3CaO insol / SO^3MgO sol

– MgO $SO^2 + O + fe^2O^3$ colcothar

– fe^2O^3

Schistes magnésiens

$SiO^3 MgO$ { SiO^3 → / SO^3MgO / $SO^3 fe^2O^3$ / SO^3CuO } ou chauffe { SO^3MgO + HO / CuO / feO

C

$S^x S fe$

$S^x S Cu$

Temperati.

$$\left.\begin{matrix} SO^3\,NaO \\ -\quad KO \\ -\quad MgO \end{matrix}\right\} + BaO\,HO = \begin{matrix} SO^3\,BaO \\ SO^3\,BaO \\ SO^3\,BaO \\ BaO\,HO \\ \hline KO + NaO + BaO\,HO \end{matrix} + CO^2$$

$$= \frac{CO^2\,BaO \text{ insol}}{\begin{matrix} CO^2\,KO \\ CO^2\,NaO \end{matrix}}$$

Clima $\begin{matrix} SO^3\,MgO \\ SO^3\,CaO \end{matrix} + \bar{O} = \underline{\bar{O}\,CaO}$

qui constitue une impureté utile pour le sulfate de magnésie.

Le plus souvent on pousse la calcination assez loin pour décomposer les sulfates de fer et de cuivre qui se sont formés au commencement de la calcination. $FeO.SO^3$ donne du Fe^2O^3 avec dégagement de SO^2 et de SO^3 plus ou moins anhydre; $CuO.SO^3$ se décompose égalt. en SO^3 et en CuO. Il suffit ensuite de reprendre par l'eau et de faire cristalliser le $MgO.SO^3$ seul non altéré.

Impuretés du $MgO.SO^3$

1. Il peut renfermer du sulfate de soude s'il provient des eaux magnésiennes.
2. Celui préparé à l'aide des schistes magnésifères ou même de la dolomie peut être souillé par du $FeO.SO^3$.

2. Pour reconnaître la présence du $NaO.SO^3$, il suffit de traiter par $BaO.HO$ formation de $BaO.SO^3$ et précipitation de $MgO.HO$, il n'y a donc que $NaO.HO$ qui reste dans la solution filtrée avec l'excès de $BaO.HO$; ce dernier est précipité par un courant de CO^2, et $NaO.HO$ devient $NaO.CO^2$. On filtre et la solution filtrée sera neutre aux papiers réactifs et ne donnera aucun résidu par évaporation, si le $MgO.SO^3$ était pur de $NaO.SO^3$. Dans le cas contraire le liquide filtré aura une réaction alcaline due au CO^2NaO dont la présence sera facile à constater.

β. Pour reconnaître la présence du fer, on fait bouillir le $MgO.SO^3$ suspect avec du $MgO.HO$ qui précipite bientôt le fer; $FeO.SO^3$ à l'état de $FeO.HO$, ne tardant pas à passer à l'état de $Fe^2O^3.3HO$.

Caractères des Sels Magnésiques.

1. Pas de coloration verte ou brune par le sulfure ammonique si la liqueur a été préalablt. saturée par HS. (Absence de sels de Ni, de Fe)

2. pas de réaction avec HS.

3. **Carbonates alcalins.** Ppté de MgO.CO^2 plus ou moins basique et de composition plus ou moins variable suivant que la réaction se fait à froid ou à l'ébullition, dans ce dernier cas dégagt. de CO^2 et formation d'un hydrocarbonate 3[MgO.CO^2] MgO.HO]. Quoiqu'il en soit, ce ppté est toujours soluble dans AzH^{4}Cl qui d'ailleurs ajouté préalablemt. à la solution empêche la pptation par le carbonate alcalin.

4. **Carbonate ammonique.** Pas de ppté. Mais si le sel de magnésie et le réactif sont tous deux en solution très-concentrée, il se forme au bout d'un temps assez long un dépôt de carbonate double de magnésie et d'ammoniaque soluble dans une quantité d'eau relatt. très faible.

Rose a même proposé cette réaction comme pouvant servir à doser la magnésie dans un mélange de sels de magnésie et de potasse. A cet effet il traite la solution aussi concentrée que possible par du CO^{2}AmO qui ppte le sel de magnésie à l'état de carbonate double, seulement comme ce sel retient une quantité plus ou moins considérable de sel de potasse, qu'il ne s'enlève que par des lavages prolongés, lavages qui amènent nécessairt. la décomposition d'une certaine quantité de carbonate double, on ne voit pas pourquoi cette réaction serait préférée à bien d'autres plus nettes. Ce

Gypse avec NaS on a 2 ppté avec

$\bar{A}$ MgO ou $\bar{A}$ CaO

$$\left.\begin{matrix}\bar{A}\,MgO + NaS \\ HO \quad\quad HO\end{matrix}\right\} = \begin{matrix}\bar{A}\,NaO + NaSH \\ MgO.HO\end{matrix}$$

$$\left.\begin{matrix}\bar{A}\,CaO + NaS \\ HO\end{matrix}\right\} = \begin{matrix}\bar{A}.\,CaO + NaSH \\ CaO.HO\end{matrix}$$

La MgO en présence de sels ammoniacaux rien. Mais si le liquide est bouilli ($Am\hat{O}$) = ppté.

$$\begin{matrix}Cl\,Mg + AmO. \\ HO\end{matrix}$$

$$\left.\begin{matrix}Cl\,Mg \\ Cl\,Am\end{matrix}\right\} AmO$$

Le Bicarbonate + MgO. SO^3 = rien

plus caractéristiques.

5 L'hydrate de baryte ppte la magnésie à l'état de MgO.HO.

6 L'ammoniaque ne ppte pas les sels de magnésie que quand ils sont en solution neutre; encore dans ce cas ne donne-t-elle qu'un ppté peu abondant de MgO.HO. Mais si la liqueur est acide, AzH⁴O commence à saturer cet acide pour former un sel ammoniacal qui masquera la réaction par suite de production d'un sel double ammoniaco magnésien.

7 La potasse caustique ppte la magnésie à l'état de MgO.HO soluble dans AzH⁴Cl. Il se peut que même sans la présence d'AzH⁴Cl la réaction soit masquée en entier par la présence d'un carbonate alcalin.

8. Pas de ppté avec le bichromate de potasse, ni par l'acide hydrofluosilicique.

9 L'acide oxalique ne ppte pas les sels de magnésie, même si on le sature préalt par de l'AmO. Si après avoir mis beaucoup d'acide oxalique dans la solution magnésienne, on y ajoute ensuite de l'ammoniaque en grand excès, la potasse n'y déterminera plus le ppté de MgO.HO par suite de la formation d'un oxalate double d'ammoniaque et de magnésie, indécomposable par AzH⁴O et KO.HO.

Chauffés au chalumeau avec le nitrate de cobalt, les sels de magnésie donnent une coloration légt rose, mais cette réaction est peu pratique et d'ailleurs assez peu nette.

Elle est pptée par le Phosphate de Soude

PO⁵ 2MgO. AmO. Sol dans HCl

Réactions qui peuvent expliquer la formation du sulfate de magnésie et de la dolomie dans la nature.

1. Étant donné du carbonate de magnésie entrant dans un entonnoir, si on le fait traverser lentement par une solution saturée de $CaO.SO^3$, pendant un temps assez long, on ne tarde pas à constater dans le liquide écoulé la présence de SO^3MgO. $CO^2MgO + SO^3CaO = SO^3MgO + CO^2CaO$.

2. Quand on chauffe du SO^3MgO en présence du CO^2CaO dans un tube scellé à la lampe, à la temp. d'un bain d'huile, la réaction ne tarde pas à s'établir entre les 2 sels, formation de CO^2MgO qui reste combiné à du CO^2CaO non décomposé (dolomie, carb. double de chaux et de magnésie) et de SO^3CaO.

$2\,CO^2CaO + SO^3MgO = CO^2MgO.CO^2CaO + SO^3CaO$.

Préparation du Magnésium.

On décompose le chlorure de magnésium anhydre par un mélange de fluorure de calcium et de chlorure de sodium renfermant une certaine quantité de sodium métallique. On chauffe le mélange dans un creuset, Na métallique décompose MgCl avec formation de Mg métall. et de NaCl; quant au mélange de CaFl et de NaCl il joue le rôle de fondant destiné à faciliter l'action de la chaleur sur Na et MgCl et à favoriser l'agglomération des globules de magnésium.

Ce métal se prépare aujourd'hui en assez grande quantité, il est employé combustible, il brûle avec une flamme blanche d'une pureté parfaite

Cl Ba
Cl Sr + CO^2 ... O + NO^5 — + Alcool
Cl Ca

Cl Sr
Cl Ca } CO^2 ... O — Mg O sol
Cl Mg } sol
sol

Cl Ba
Cl Sr } CO^2 ... O : Mg O sol
Cl Ca
Cl Mg

S'il y a tartrate et O il faut calciner préalablement

CO^2 BaO
— Sr + HCl ...
— Ca
— MgO

SO^3 BaO
— CaO } CO^2 ... O = SO^3 BaO
— SrO } CO^2 CaO
CO^2 SrO

SO^3 CaO
SO^3 SrO

[illegible]

[illegible]

[illegible]

et d'un éclat insupportable. On l'emploie pour faire des épreuves photographiques la nuit; on se sert à cet effet de fils de magnésium d'un diamètre plus ou moins considérable passant entre 2 cylindres dans un instrument nommé lampe à Magnésium et venant sortir par une petite ouverture au foyer d'un miroir; un mouvement d'horlogerie fait mouvoir les 2 cylindres en sens inverse et détermine ainsi un mouvement de progression du fil de magnésium réglé de telle sorte que la partie incandescente du fil se trouve toujours au foyer du miroir.

Séparation des bases de ce groupe. Ba. Sr. Ca. Mg

BaCl } L'acide hydrofluosilicique précipite BaCl à l'état de fluosilicate de baryte
Cl.Sr } insoluble. On filtre rapidement pour que l'HCl mis en liberté ne détermine la réaction inverse en attaquant le dépôt de fluosilicate. La solution renfermera du SrCl, du HCl et l'excès du réactif employé, car cet excès est nécessaire pour déterminer la précipitation complète du baryum. On évapore la solution dans une capsule de platine pour chasser HCl et l'excès de $2(SiFl^3)HFl$, le résidu repris par l'eau servira à constater la présence de la strontiane par la coloration pourpre qu'elle donne à la flamme de l'alcool.

2. On pourrait traiter le mélange de BaCl et SrCl par du bichromate de potasse qui précipiterait le BaCl et donnerait rien avec SrCl, mais cette séparation n'est pas la plus sûre.

3. On peut transformer les chlorures en sulfates, faire bouillir pendant

longtemps le ppté avec du $CO^2 AmO$ qui dissoudra en partie $SrO.SO^3$ et transformera l'autre en $CO^2 SrO$, tandis que $BaO.SO^3$ ne subira aucun changement. Reprenant le ppté par un acide, $BaO.SO^3$ et $SrO.SO^3$ non attaqués resteront insolubles, $CO^2 SrO$ au contraire se dissoudra et donnera une solution de strontiane facile à caractériser.

BaCl } On ppte le BaCl à l'état de fluosilicate et CaCl passe
CaCl } à la filtration

BaCl } $SO^3 HO$ ppte la baryte à l'état de $SO^3 BaO$. Le carbonate ammoniaque
MgCl } peut aussi servir à ppter la baryte à l'état de $BaO.CO^2$, car le $MgO.CO^2$ qui se forme d'abord se redissout dans un excès de réactif, pour former un carbonate double soluble.

SrCl } On les transforme en nitrates, et le mélange évaporé à siccité
CaCl } est repris par l'alcool qui dissout le $CaO.NO^5$ et ne dissout pas trace de $SrO.NO^5$.

SrCl } Si encore le $CO^2 AmO$ ppte le SrCl à l'état de $SrO.CO^2$, la magnésie
MgCl } restera en dissolution à l'état de carbonate double.

Quand on a à faire à du sulfate double de magnésie et de chaux, on le traite par de l'alcool faible, décomposition du sulfate double en $SO^3 CaO$ insoluble et en $SO^3 MgO$ soluble dans l'alcool affaibli.

$CaO.NO^5$ } L'alcool dissout $NO^5 CaO$, ne dissout pas trace de
$MgO.NO^5$ } nitrate de magnésie.

CaCl } On pourra employer ou le carbonate ou l'oxalate ammoniaque
MgCl } pour ppter la chaux à l'état d'oxalate ou de carbonate, la magnésie

[illegible]

$\left.\begin{matrix} Ba\,Cl \\ Mg\,Cl \end{matrix}\right\} + SO^3 =$ [illegible]

$\left.\begin{matrix} Sr\,Cl \\ Ca\,Cl \end{matrix}\right\} + NO^5 =$ [illegible]

[illegible]

$\left.\begin{matrix} Ca\,Cl \\ Mg\,Cl \end{matrix}\right\} +$ [illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

forme dans l'un et l'autre cas le sel soluble. (double).

BaCl. } On décompose le mélange des chlorures par NO^5HO pour les transformer
SrCl } en nitrates, on évapore à sec, on reprend par l'alcool qui dissout NO^5CaO
CaCl } et laisse les 2 autres. A l'état de chlorures on peut aussi employer
l'alcool pour opérer leur séparation, l'alcool dissolvant SrCl et précipitant les 2 autres
mais la séparation est moins nette que pour les nitrates.

NO^5BaO } On traitera à froid la solution par du CO^2AmO. Ppté de $SrO.CO^2$
NO^5SrO } et de $BaO.CO^2$. On filtre et il passe une solution de CO^2AmO / CO^2MgO } qui est
NO^5MgO } facile à décomposer par ébullition en CO^2AmO et en CO^2MgO.

CaCl } On peut traiter le mélange ~~par ébullition en CO^2 ...~~ des
SrCl
MgCl } chlorures par l'alcool qui ne dissout que SrCl, mais comme on
n'obtient qu'une séparation incomplète il vaut mieux transformer
les chlorures en nitrates, puis traiter par l'alcool qui ne dissoudra
que le NO^5CaO et laissera les 2 autres.

Troisième Groupe.

Ce sont les sels à base d'alumine, de glucine, d'oxyde chromique et d'urane.
Ces sels ont pour caractères généraux: la non précipitation par HS; la précipitation par AzH^4S à l'état d'hydrates d'oxyde, les oxydes de ce groupe n'étant pas sulfurables dans ces conditions.

En effet par ex. $\left.\begin{matrix}Al^2O^3\\3SO^3\end{matrix}\right\}+3\left(\begin{matrix}AzH^4S\\H^2O^2\end{matrix}\right)\Big\} = \begin{matrix}Al^2O^3.3HO + HS \uparrow\\+3(SO^3AzH^4O)\end{matrix}$

HS impuissant pour sulfurer Al^2O^3 se dégage.

Il n'en est pas de même pour le sulfate ferreux, p. ex., HS dans ce cas ne se dégage pas, mais il décompose FeO en le transformant en FeS.

$$FeO.SO^3 + AzH^4S = AzH^4.SO^3 + FeS$$

Des Sels d'Alumine.

L'alumine existe dans la nature 1°. à l'état de silicate double dans une foule de roches. 2. à l'état de schistes alumineux, combinés à des pyrites sulfure de fer rarement de cuivre. 3. à l'état de silicate d'alumine dans l'argile. 4. dans l'alun de roche ou alun naturel.

a L'alun de Rome ou de roche est une combinaison de sulfate basique d'alumine et de SO^3HO; soumis à la calcination il perd les $2/3$ de son alumine y existant à l'état de sel double. Cette alumine se déshydrate par calcination et devient insoluble dans l'eau, si donc on traite le produit calciné par l'eau, elle ne dissoudra que du sulfate neutre d'alumine et de potasse, sulfate double qui cristallise en octaèdres avec 24 HO $\left.\begin{matrix}S^4O^8\\Al^{2'''}\\K\end{matrix}\right\}O^2+24HO$.

Quant à l'alun qui existe naturellement dans l'alun de roche ou alun

1) $SO^3 Al^2O^3\ SO^3 KO$ <u>Alunite</u> qu'on calcine et qu'on arrose et on a : 24 j.

$3 SO^3 Al^2O^3\ SO^3 KO.$

2) Dû à Chaptal en ---- le Schiste alumineux

$$\left.\begin{array}{l} SiO^3 Al^2O^3 \\ Al^2O^3 \end{array}\right\} + SO^3HO \text{ à } 52° \text{ puis } HO \text{ pendant des mois}$$

30 à 4 j.

et peu à peu on a $3 SO^3 Al^2O^3 + n SO^3$

3) Silicate d'alumine + Sulfure de fer, ---

$$\left.\begin{array}{l} SiO^3 Al^2O^3 \\ S\,fe \\ C \end{array}\right\} O = \begin{array}{l} CO^2 \\ SiO^3 \end{array}$$

6 à 7 mois

$\left.\begin{array}{l} SO^3 Al^2O^3 \\ SO^3 feO \end{array}\right\}$ on fait cristalliser et $fe^2O^3\ 3SO^3$ se dépose d'abord et si on ajoute du $SO^3 KO$ concentré l'alun se dépose. (Bouxwiller)

4 HO.
[illegible]

cubique, il n'est pas un dimorphe de l'alun octaédrique, car il a pour formule : $4(SO^3 Al^2O^3 SO^3 KO)$ et non $(3 SO^3 Al^2O^3 SO^3 KO)$. Par calcination comme nous le dirons tout à l'heure il devient $3(SO^3 Al^2O^3 SO^3 KO) = 2(KO.SO^3)$ qui sortent de la combinaison $+ 2 Al^2O^3$ (alumine anhydre insoluble) $+$ $3\ (3SO^3 Al^2O^3 SO^3 KO)$ alun octaédrique.

6. L'argile sert aussi à la préparation des sels d'alumine. Le procédé Chaptal consiste à partir de l'argile blanche de Francfort, argile peu ferrugineuse, on la maintient chaud pendant plusieurs heures à une tempé. de 300° sans la dépasser, cette opération a pour but la destruction des matières organiques, la peroxydation du fer qui est ainsi amené à un état de insolubilité particulier dans les acides. On la pulvérise ensuite et on l'humecte avec du SO^3HO à 66°. On maintient la masse à une tempér. de 50° suivant les uns, de 70 ou même 100 suivant les autres ; décomposition du $3(SiO^3)Al^2O^3$, on reprend par l'eau qui dissout le sulfate d'alumine et laisse la silice et la presque totalité du fer. On évapore la dissolution et on la débarrasse des dernières traces de fer qu'on précipite par le cyanure jaune (après avoir par des essais préliminaires, déterminé les proportions de cyanure jaune nécessaire pour précipiter tout le fer d'un volume donné de la solution). On filtre pour séparer le bleu de Prusse, on évapore, la masse évaporée jusqu'à fusion aqueuse est coulée sur des plaques de plomb. Le produit ainsi obtenu $Al^2O^3.3SO^3$ est utilisé tel quel dans les arts et sert à la préparation de l'acétate d'alumine employé comme principal mordant d'alumine.

c. à Bouxwiller on se sert des schistes alumineux qu'on entasse à 1.50^{m} de haut, sous forme de longues pyramides triangulaires, sous l'influence de l'oxygène de l'air il s'établit une combustion lente ayant pour résultat la transformation en sulfates des sulfures de fer et de cuivre. L'excès de soufre contenu dans les pyrites passe à l'état de SO^3HO qui réagit ensuite sur le silicate d'alumine, forme du $Al^2O^3\ 3SO^3$ avec élimination de SiO^3. Les schistes de Bouxwiller renferment peu de CaS, aussi le produit de l'oxydation est-il presque uniquement composé de $3SO^3Al^2O^3$ et de SO^3FeO. La combinaison lente étant terminée, on épuise le tas par de l'eau qui dissout les sulfates et on évapore la solution. $FeO.SO^3$ cristallise et $Al^2O^3\ 3SO^3$ reste dans les eaux-mères. Ces eaux-mères contiennent encore des traces de fer; on les élimine en les soumettant à une ébullition prolongée. $FeO.SO^3$ se transforme en sous-sulfate ferrique insoluble. On jette sur filtre et la solution pure de fer est traitée par du $KO.SO^3$ ou du $AmO.SO^3$; si la dissolution d'Al^2O^3, $3SO^3$ est suffisamment concentrée, on ne tarde pas à voir paraître une cristallisation d'alun en farine qu'on lave à l'eau. Si la solution primitive renferme peu de $FeO.SO^3$, on commence par faire le dosage de la liqueur c.à.d. à partir $Al^2O^3\ 3SO^3$ à l'état d'alun en l'additionnant ~~d'alun~~ d'un sulfate alcalin, après évaporation suffisante. La cristallisation d'alun en farine qu'on obtient ainsi est lavée à l'eau ordin: qui enlève le SO^3FeO qui pouvait être interposé entre les cristaux d'alun. On évapore ensuite les eaux-mères pour faire cristalliser le $FeO.SO^3$.

Si enfin l'on ne tient pas à faire cristalliser le sulfate on peut remplacer

SO^3HO par HCl pour le brevetage de la solution de $3SO^3Al^2O^3$. Il y a dans ce cas double décomposition entre $FeO.SO^3$ et HCl, formation de $FeCl$ très soluble et de $HO.SO^3$ qui à son tour réagit sur le sulfate d'alumine et le transforme en alun. Cependant comme HCl ne peut pas directement transformer le sulfate d'alumine en alun, une fois tout le $FeO.SO^3$ transformé en $FeCl$ il n'y aura plus production de $HO.SO^3$ et partant plus d'alun de formé. Il faut dans ce cas ajouter du SO^3HO en quantité suffisante pour transformer HCl en $HO.SO^3$ et ce n'est que ce dernier qui se combinera au sulfate d'alumine pour former l'alun octaédrique.

Pour passer de l'alun octaédrique à l'alun cubique, il suffit de dissoudre le 1er dans l'eau à 40° ou 50°, d'ajouter du CO^2HO jusqu'à ce que le ppté cesse de se dissoudre, on détermine ainsi une dissolution d'hydrate d'alumine dans l'alun ordinaire et la formation de l'alun cubique. $3SO^3Al^2O^3.SO^3HO + HOCO^2 =$ $= SO^3Al^2O^3.SO^3HO + 2SO^3HO + 2CO^2$. que l'on fait cristalliser après filtration de la liqueur.

La formation d'alun est un caractère commun au sulfate de potasse et au sulfate d'alumine et constitue une réaction qui n'est pas à négliger. Quand on veut déterminer la pptation de $3SO^3Al^2O^3$ en alun, il suffit de mélanger sa solution concentrée et chaude avec une solution égalt concentrée de SO^3HO ou de SO^3AzH^4O. Par refroidissement de la liqueur, la cristallisation d'alun ne tarde pas à se produire. Seulement dans le cas de l'alun de potasse il est bon d'aciduler legt la liqueur, ce qui facilite beaucoup la cristallisation de l'alun.

Préparation de l'Aluminium.

Depuis 1854 l'alumine sert à préparer l'aluminium métal dont on fait un grande usage en bijouterie.

On part de l'alun ammoniacal que l'on décompose à une temp. haute.

Il y a d'abord dédoublement du sel double, volatilisation du sulfate d'am. et le sulfate d'alumine qui reste est lui-même décomposé à une temp.re plus élevée, dégage du SO^2 et de SO^3 anhydre, il reste enfin de l'alumine anhydre.

Mais ce procédé de préparation d'Al^2O^3 est trop coûteux, on a proposé ensuite de préparer l'alumine de l'alun à l'état d'hydrate au moyen de CO^2NaO.

$$\left.\begin{array}{l} 3SO^3Al^2O^3.SO^3HO \\ 3(CO^2NaO) + 3HO \end{array}\right\} = \begin{array}{l} 3(SO^3NaO) + SO^3HO \\ + 3CO^2 + Al^2O^3.3HO. \end{array}$$

Le plus souvent on utilise dans cette préparation un minerai connu sous le nom de Cryolithe, fluorure double d'aluminium et de sodium ($Al^2Fl^3.3NaFl$) que l'on décompose à une haute tempé.re par de la chaux éteinte.

1. $Al^2Fl^3.3(NaFl) + 3(CaO.HO) = Al^2O^3.3HO + 3(NaFl + CaFl)$

2. $3NaFl + 3CaOHO = 3(NaOHO) + 3CaFl$ et enfin

3. $3(NaO.HO) + Al^2O^3.3HO = 3NaO.Al^2O^3 + 6HO.$

Le résidu final de cette réaction sera donc de l'aluminate sodique soluble et du fluorure de calcium insoluble. On épuise par l'eau qui dissout l'aluminate alcalin, on décompose cette solution par un sel ammoniacal quelconque, dégag.t de gaz ammoniaque, formation d'un sel sodique et précip.t d'hydrate d'alumine qui est recueilli sur filtre et desséché:

$$Al^2O^3.3NaO + 3AzH^4Cl + 3HO = Al^2O^3.3HO + 3NaCl + 3AzH^4O.$$

L'alumine ainsi obtenue par l'un ou l'autre procédé est mélangée de charbon

1) A Tarascon il y a de cet aluminate naturel $Al^2O^3 NaO$ mais il y a du fer.

2) Argile + SO^3 = 3 $SO^3 Al^2O^3$ + Cy ji $ClNa$ { mais il n'y a pas de résidu d'Al.

Avec l'Aluminium on fait Al^2O^3Cl

Cl

Al^2O^3 + C

$$(Al^2O^3 + C + Cl Na) + Cl^3$$

$= Al^2Cl^3 + NaCl$ on y projette

Na ; on y met ce fondant c'est $FlCa$

et chauffé au rouge dans un tube en porcelaine que l'on fait traverser par un courant de Cl. À cette tempre. et dans ces conditions le chlorure d'aluminium qui se forme, se volatilise et distille avec dégagt. de CO et de CO², le charbon agissant comme réducteur de l'alumine et le Cl comme chlorurant sur l'aluminium à mesure qu'il se produit. La décomposition d'Al^2O^3 est donc sollicitée par 2 affinités. Le Al^2Cl^3 ainsi obtenu est décomposé par le sodium en présence d'un mélange de CaFl et de NaCl servant comme fondants. On procède autrement dans l'opération industrielle en grand. On chauffe dans une cornue un mélange d'Al^2O^3, de NaCl et de C, il passe à la distillation un chlorure double de sodium et d'aluminium qu'on décompose par le sodium dans le grand four ad hoc. Le métal ainsi obtenu se dissout facilement dans HCl. NO^5HO ne le dissout qu'à une tempre. élevée en dégageant du NO^2. SO^4H l'attaque à chaud avec dégagt. d'H. Les alcalis caustiques et carbonatés secs n'attaquent pas l'aluminium, mais en solution ils le dissolvent à froid avec production d'aluminate alcalin. Ce métal s'allie au cuivre dans des proportions variables (tantôt 2. 3 tantôt 10% de Cu).

Caractères des Sels d'Alumine.

Un sel d'alumine ou un alun qui donneront avec AzH^4S un précipité blanc, gélatineux. Une coloration verte ou noirâtre serait un indice de la présence des sels de fer ou de nickel.

Les carbonates alcalins ne précipitent l'alumine à l'état d'hydrate avec dégag^t de CO^2; le ppté ne se forme que lentement. Il en est de même de CO^2AmO.

KO.HO Dépôt d'hydrate d'alumine soluble dans un excès de réactif. La solution d'aluminate de potasse est pptée par un sel ammoniacal quelconque (en exp. le sel ammoniac) AzH^4Cl, mise en liberté d'ammoniaque libre qui ppte l'hydrate d'alumine.

AzH^4O. Ppté insoluble dans un excès de réactif.

Le chromate neutre de Potasse donne un faible ppté.

Le bichromate ne donne rien.

Le chlorure d'aluminium mis à bouillir avec CO^2BaO en présence de l'eau se décompose, formation de BaCl, dégag^t de CO^2 et précipitation d'hydrate d'alumine. $3(CO^2BaO)+Al^2Cl^3+3HO = 3CO^2+Ba^3Cl^3+Al^2O^3,3HO$.

L'acide oxalique libre ou saturé ne donne pas de ppté.

Le phosphate sodique donne un dépôt abondant de phosphate d'alumine soluble en totalité dans KO.HO.

Les sels d'alumine additionnés de nitrate de cobalt et chauffés sur du charbon à la flamme extérieure du chalumeau donnent une masse bleuâtre de couleur caractéristique (Bleu de Thénard).

Cette réaction des sels d'alumine donne un caractère distinctif de plus avec les sels de zinc qui donnent une perle verte, avec les sels de Mg qui en donnent une rosée. ~~[illegible]~~

Al^2O^3 dissous dans KO pptés par $AmCl$

$$\left.\begin{matrix} Al^2O^3.3KO \\ 3ClAm \end{matrix}\right\} = AmO + Al^2O^3 \text{ insol. dans } AmO$$

$\downarrow$

332

Émeraude de Limoges

1 p. $SiO^3 . Gl^2O^3 Al^2O^3$
4 p. ($NaOCO^2 + KO.CO^2$) } calciné fort, on pulvérise
= $SiO^3 NaO$, $SiO^3 KO$ + $Gl^2O^3 NaO$ ou KO + $Al^2O^3 KO$ ou NaO + CO^2

et l'on ajoute HCl =

$KCl + 3 Gl^2O^3 Cl^2H^3$ } + $Al^2O^3 Cl^2H^3$ } $SiO^3 3HO$ on ajoute HO et on chauffe alors SiO^3 ↓

par CO^2 AmO en excès = $Al^2O^3 CO^2$ précipité uni $Gl^2O^3 CO^2$ dissous qui filtré, bouilli ~~dissous~~ = dépôt de glucine

De la Glucine.

La glucine existe dans la nature 1° à l'état d'Émeraude de Limoges silicate double d'alumine et de glucine, renfermant 13 à 15% de glucine. Ce minerai est insoluble dans tous les acides; pour en retirer la glucine, on le fait fondre avec un mélange de CO^2KO et CO^2NaO dont on prend 4 parties pour 1 de minerai. On chauffe pendant 2 heures l'émeraude réduite en poudre fine et mêlée intimement aux carbonates alcalins. On observe un dégagt de CO^2, formation de silicates alcalins, d'aluminate et de glucinates de KO et de NaO. On commence par éliminer la silice, en traitant le produit de la calcination par HCl, on obtient ainsi des chlorures alcalins et SiO^3 hydraté à l'état gélatineux, on évapore le tout à siccité et on calcine assez fortement pour déshydrater la silice; à vrai dire l'action de HCl sur les aluminates et glucinates alcalins ne s'effectue que par la chaleur, il y a dans les 1ers moments pptation d'alumine et de glucine hydratés, sur lesquelles HCl agissant plus tard forme Al^2Cl^3 et Gl^2Cl^3. Toujours est-il que le produit de la calcination contenant les chlorures d'aluminium, de glucinium, de potassium et de sodium est repris par l'eau qui les dissout tous, en laissant la silice. La solution filtrée est pptée par du CO^2AmO, dégagt de CO^2 et dépôt d'hydrates d'alumine et de glucine. On filtre et on lave, le ppté est ensuite mis à digérer avec un grand excès de CO^2AmO qui redissout le $Gl^2O^3.3HO$ on filtre de nouveau pour séparer $Al^2O^3,3HO$ insoluble dans CO^2AmO et on fait bouillir la solution ammoniacale de glucine; à 100° celle-ci se ppte.

2. On peut aussi attaquer l'émeraude de Limoges par du SO^3HO en présence

du CaFl. Toutes les bases passent à l'état de sulfates, la silice se dégage à l'état de $SiFl^3$ volatil.

$Al^2O^3.SiO^3 + 3(CaFl) + 3\,SO^3HO = 3(CaO.SO^3) + 3\,HFl = Al^2O^3.HO^3 + 3\,CaO.SO^3 + SiFl^3$.

Il y a donc d'abord précipitation d'alumine hydratée, précipité qui se redissout dans un excès de SO^3HO pour former du sulfate d'alumine. De même pour le silicate de glucine. On obtient donc en fin de compte un mélange de CaFl en excès et de sulfates de chaux, d'alumine et de glucine.

On reprend par l'eau le produit de la réaction, les sulfates d'alumine et de glucine entrent en dissolution accompagnés d'un peu de $CaO.SO^3$.

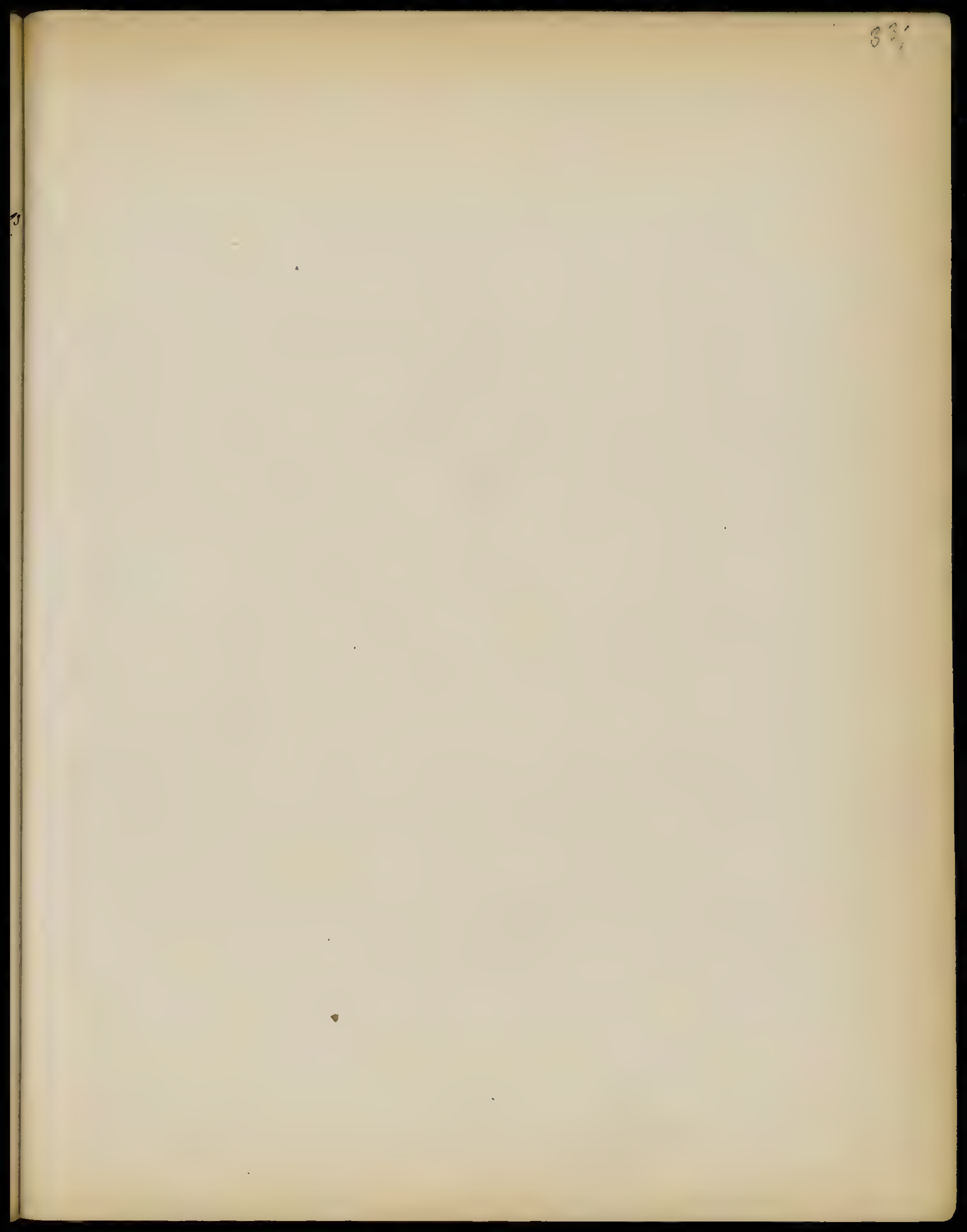
La dissolution est traitée par du KO.HO en excès, formation de SO^3KO. d'aluminate et de glucinate de potasse $Al^2O^3.3SO^3 + 4\,KO.HO = 3\,KO\,SO^3 + Al^2O^3KO$. De même pour le sulfate de glucine. On fait bouillir ensuite la solution, l'aluminate de potasse résiste à une temp. de 100°. le glucinate se décompose avec précipitation d'hydrate de glucine, on sépare enfin par filtration.

Caractères des Sels de Glucine.

Les dissolutions donnent avec AmS un précipité blanc, soluble dans KO.HO, $KO.CO^2$, et $NaO.CO^2$; $AmO.CO^2$ et KO.HO donnent un précipité soluble dans un excès de réactif. Voici d'ailleurs les réactions qui différencient la glucine et l'alumine.

1. Avec $AmO.CO^2$ les sels de glucine donnent un précipité soluble dans un excès de réactif; les sels d'alumine au contraire un précipité insoluble.

2. Avec KO.HO les sels d'alumine donnent un précipité d'hydrate de potasse soluble dans un excès de réactif et l'$Al^2O^3.KO$ ainsi formé résiste à une temp. de 100°, tandis que le Gl^2O^3KO qui se forme dans les mêmes conditions.



se décompose à l'ébullition et laisse déposer la glucine.

A propos des silicates doubles (émeraude de Limoges) quelques mots se rapportant sur la théorie d'un chimiste allemand M. Weltzien relative à la composition atomique de l'acide silicique et à la manière de classer différents silicates doubles existant dans la nature.

D'après ce chimiste l'acide silicique gélatineux aurait pour formule a $\left.\begin{matrix}Si^{IV}\\H^4\end{matrix}\right\}O^8$. Si nous en retranchons 2 HO, nous aurons un 1er anhydride $\left.\begin{matrix}Si^{IV}\\H^2\end{matrix}\right\}O^6$ c'est à cet anhydride que se rattachera le péridot $\left.\begin{matrix}Si^{IV}\\Mg''\end{matrix}\right\}O^6$

Doublons la formule a nous aurons un polymère de l'acide $SiO^3\,3HO$ ayant pour formule $\left.\begin{matrix}2Si^{IV}\\H^8\end{matrix}\right\}O^{16}$ ce qui engendrera différents anhydrides, 1. $\left.\begin{matrix}2Si^{IV}\\H^6\end{matrix}\right\}O^{14}$. 2. $\left.\begin{matrix}2Si^{IV}\\H^4\end{matrix}\right\}O^{12}$; à ce groupe vient se ranger un autre produit naturel le Diopside, silicate double de chaux et de magnésie $\left.\begin{matrix}2Si^{IV}\\Ca''Mg''\end{matrix}\right\}O^{12}$

Un second polymère de l'acide silicique a pour formule $\left.\begin{matrix}3Si^{IV}\\H^{12}\end{matrix}\right\}O^{24}$ dont les anhydrides seront 1. $\left.\begin{matrix}3Si^{IV}\\H^{10}\end{matrix}\right\}O^{22}$ et 2. $\left.\begin{matrix}3Si^{IV}\\H^8\end{matrix}\right\}O^{20}$. A ce groupe se rattache un autre silicate de magnésie naturel, ayant pour formule $\left.\begin{matrix}2Si''' \; 3Si^{IV}\\2Mg''H^4\end{matrix}\right\}O^{20}$

Un 3e polymère sera quadruple = $\left.\begin{matrix}4Si^{IV}\\H^{16}\end{matrix}\right\}O^{32}$ qui engendrera les anhydrides $\left.\begin{matrix}4Si^{IV}\\H^{14}\end{matrix}\right\}O^{30}$ et $\left.\begin{matrix}4Si^{IV}\\H^{12}\end{matrix}\right\}O^{28}$.

Dans ce groupe vient se ranger le talc ordinaire $\left.\begin{matrix}4Si^{IV}\\6Mg''H^4\end{matrix}\right\}O^{28}$

sextuplant enfin la formule (a) nous arriverons à un dernier polymère $\left.\begin{matrix}6Si^{IV}\\H^{24}\end{matrix}\right\}O^{48}$ qui aura pour anhydrides correspondants.

$\left.\begin{matrix}6Si^{IV}\\H^{12}\end{matrix}\right\}O^{44}$ et $\left.\begin{matrix}6Si^{IV}\\H^{12}\end{matrix}\right\}O^{24}$ dans lequel groupe viendra se placer notre émeraude de Limoges qui aura pr formule $\left.\begin{matrix}6Si^{IV}\\Al'''\,Al'''\\Gl'''\,H^3\end{matrix}\right\}O^{36}$

Chrôme

Le chrome existe dans la nature à l'état de fer chromé, combinaison de l'oxyde de chrome avec l'oxyde ferrique, véritable chromite ferrique plus ou moins pur. Dans le temps on retirait les composés chromés du chromate de plomb par le procédé Vauquelin. Aujourd'hui on part du fer chromé minerai assez abondant à [illegible] et qu'on exploite sur une assez grande échelle d'après divers procédés.

1. Procédé Vauquelin. Ce procédé consiste à calciner le fer chromé avec du nitre, il y a oxydation du Cr_2O^3 qui devient CrO^3 et se combine au KO pour former CrO^3KO, il se dégage du NO^2. Le chromate neutre de potasse traité par SO^3HO se transforme en bichromate avec formation de SO^3KO. Cette transformation se fait parce que ce dernier est plus facile à purifier, il cristallise plus facilement, de plus il a des applications plus directes.

2. Mais ce procédé est trop dispendieux et il a été remplacé depuis longtemps par le procédé Alvin qui consiste à chauffer le minerai en présence de la chaux dans un courant d'air. Cr^2O^3 passe à l'état de CrO^3 qui reste en combin. sous forme de chromate de chaux plus ou moins soluble qu'on obtient par dissolution dans l'eau des produits de la calcination.

On peut aussi remplacer la chaux par un mélange de chaux et de MnO^2 qui agit comme oxydant et transforme Cr^2O^3 en CrO^3 en passant lui-même à l'état de MnO. Quant au CrO^3, on le retrouve à l'état de chromate de chaux et de protoxyde de manganèse.

M. Jacquelin propose de remplacer le MnO par le nitre car en employant MnO^2 on obtient toujours une quantité plus ou moins considérable de

manganate de chaux qui est vert. On mélange donc le fer chromé avec de la chaux (ou 1/10 ou même 1/20 de nitre qui agira comme oxydant et Cr^2O^3 passera à l'état de $2CrO^3(HO.CaO)$ On reprend le produit de la calcination par l'eau qui dissout le chromate de chaux et chromate de potasse on traite la solution par du $HO.SO^3$ qui porte CrO^3CaO à l'état de SO^3CaO et il ne reste plus en solution que du CrO^3HO. On filtre pour séparer le SO^3CaO et on transforme CrO^3HO en bichromate en le traitant par SO^3KO, formation de SO^3HO et de bichromate. Le bichromate cristallise le premier. SO^3HO reste dans la solution.

On peut aussi et cela est plus avantageux mélanger le fer chromé avec du CO^2CaO et du CO^2NaO et ne pas employer de nitre, par calcination on obtient du CrO^3CaO et du CrO^3NaO. On traite la solution aqueuse du produit par $NaO.SO^3$, formation de $CaO.SO^3$ insoluble et de CrO^3NaO, après filtration ce dernier est transformé en bichromate sodique par addition de SO^3HO à la liqueur, ce dernier quoiqu'il cristallise moins bien que le bichromate potassique, cristallise ~~encore~~ tout de même avant SO^3NaO qui restera dans les eaux-mères.

$$2(CrO^3NaO) + SO^3HO = 2CrO^3NaOHO + SO^3NaO.$$

Pour déterminer la proportion de chrome contenue dans un échantillon de fer chromé impur. 1° traiter un poids donné du minerai par du bisulfate de potasse à une température élevée, il y a formation de sulfate ferrique, de sulfate de sesquioxyde de chrome et de SO^3KO neutre. Le fer chromé renferme outre Fe^2O^3 et Cr^2O^3 de la magnésie, de l'alumine qui passent aussi à l'état de sulfates. On reprend par l'eau le produit de la calcination et on traite la solution par du CO^2NaO, dépôt d'hydrate de sesquioxyde de chrome

mélange de $Fe^2O^3\,3HO$, de $MgO.HO$, de $CaO.HO$ et de $Al^2O^3\,3HO$ provenant des impuretés. On dessèche le précipité et on calcine avec du nitre, oxydation de Cr^2O^3 qui passe à l'état de CrO^3 et par suite de chrômate de potasse. Après fusion du mélange on reprend par l'eau qui dissout le $CrO^3\,KO$ dont la solution permet de doser le Cr contenu dans le fer chrômé, à l'état d'acide chromique.

2. On peut aussi traiter un poids connu de minerai par de l'eau régale qui le dissout presque entièrement en transformant en chlorures tous les métaux y contenus. On filtre la solution et on précipite tous les métaux à l'état de carbonates ou d'hydrates par $KO\,CO^2$. Puis le précipité obtenu est calciné avec du nitre comme ci-dessus.

Le bichrômate de potasse sert à préparer le $PbO\,CrO^3$ employé en peinture, à mordancer les toiles qui doivent être teintes en couleur de garance qui deviennent ainsi beaucoup plus vives et plus brillantes.

Les composés chrômés oxygénés.

1. L'oxyde de chrôme s'obtient très diffic.t en traitant le chlorure chrômeux par de la potasse caustique dans un flacon bien bouché, à l'abri du contact de la lumière et de l'air. Si la lumière le $CrO\,HO$ ne tarde pas à s'oxyder et à passer à l'état d'hydrate d'oxyde intermédiaire $Cr^3O^4.HO$.

II. Le sesquioxyde de chrôme Cr^2O^3 s'obtient en réduisant l'acide chromique ou le bichrômate de potasse par voie sèche.

a. 1 par le charbon $\left.\begin{matrix}Cr^2O^4\\Cr^2O^4\\K^2H^2\end{matrix}\right\}O^8 + C^3 = \left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}O^2 + \left.\begin{matrix}Cr^2O^2\\Cr^2O^2\end{matrix}\right\}O^2 + C^3O^6 + H^2O^2$

2 par S. $\left.\begin{matrix}Cr^2O^4\\Cr^2O^4\\K^2H^2\end{matrix}\right\}O^8 + S^2 = \left.\begin{matrix}Cr^2O^2\\Cr^2O^2\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}S^2O^4\\K^2\end{matrix}\right\}O^4 + H^2O^2.$

3 par calcination du chrômate de mercure rouge qui se transforme en oxyde chromique anhydre et en mercure qui se volatilise.

6. par voie humide: 1. On fait passer un courant de HCl dans une solution de bichromate additionné d'alcool. Le HCl seul réagit déjà sur le $2CrO^3KO$, dégage du Cl et se réduit en formant de l'eau, du Cr^2Cl^3 et du KCl.

$$HCl \begin{cases} C^4H^5 \\ Cr^2O^3 \\ CrO^3KO \end{cases} C^4H^5 \Big\} = Cl^3 + 7HO + KCl + Cr^2Cl^3$$

Avec l'alcool la réaction est plus complète, il y a formation d'éther chlorhydrique.

2. On peut aussi diriger un courant de SO^2 dans une solution de chromate de potasse neutre, il y a réduction et formation du sulfate de chrome et de potasse (alun de chrome). $2CrO^3KO + 6SO^2 = Cr^2O^3 3SO^3 KO.SO^3 + 2(KO.SO^3)$

Cet alun de chrome est ensuite précipité par l'ammoniaque à l'état d'hydrate de Cr^2O^3.

III L'acide chromeux CrO^2 s'obtient en traitant la solution d'un chromate

1. par un sel de Cr^2O^3. Il y a réduction partielle du bichromate et oxydation partielle du sel chromique, il en résulte la formation d'un chromate de sesquioxyde de chrome $CrO^3Cr^2O^3$ qu'on écrit aussi CrO^2.

$$2CrO^3KO.HO + Cr^2O^3 3SO^3 = CrO^3.Cr^2O^3 + CrO^3KO + 3(SO^3KO)$$

Le chromate de sesquioxyde de chrome se dépose sous forme de poudre brune.

2. CrO^2 s'obtient encore en traitant le bichromate de potasse par un agent réducteur, ainsi en faisant passer un courant d'AzO^2 dans une solution de bichromate de potasse on obtient un dépôt brun de CrO^2.

IV L'acide hyperchromique CrO^7 s'obtient d'après Barreswil en

1° oxydant directement l'acide chromique à l'état de chromate neutre ou de bichromate par de l'eau oxygénée. Voici comment il opère: Après avoir introduit une certaine quantité de BaO^2 dans une solution

chrômique et ajoute à froid une certaine quantité de HO suffis.t étendue. Par action du HO sur BaO² il y a production d'eau oxygénée qui oxyde direct.t CrO^3. Si l'ajoute ensuite au mélange abandonné à lui-même pendant quelque temps, de l'éther en secouant fortement, cet éther dissout le Cr^2O^7 et forme une dissolution d'un beau bleu plus ou moins intense. L'acide hyperchrômique n'a qu'une importance analytique, c'est en effet un réactif très délicat qu'on emploie pour déceler des acides chrômiques.

Les combin. chlorées du chrôme sont les suivantes.

1. le chlorure violet Cr^2Cl^3, il s'obtient en faisant arriver un courant de Cl sur le produit de la réduction de l'oxyde de chrôme par le charbon. Ce composé d'une magnifique couleur violette, d'un aspect cristallin est sans usage.

2. En réduisant le chlorure violet par un courant de H on obtient un chlorure blanc le $CrCl$.

Enfin le chlorure de chrômyle ou oxychlorure de chrôme s'obtient en faisant agir du SO^3HO et du NaCl sur du bichromate de potasse à une temp. élevée, on obtient un dégag.t de vapeur faune formée d'acide chlorochrômique.

$$2(CrO^3)NaO + 2NaCl + 3(SO^3HO) = 2(CrO^2Cl) + 2(NaOSO^3) + HO.SO^3 + 4HO.$$

La production du CrO^2Cl constitue égal.t une réaction caractéristique pour les chrômates.

Ce CrO^2Cl réduit très facilement l'alcool en produisant une élévation de tempér. suffisante pour déterminer une inflammation des plus

vient de l'alcool ou de ses dérivés. Il y a dégagt. de produits alcooliques chlorés, d'aldéhyde et le résidu de Cr^2O^3 vert.

Les sels de chrome se présentent sous 2 couleurs différentes qu'on a été longtemps à expliquer. On attribuait autrefois ces différences de couleurs à des états allotropiques de l'oxyde de chrome, hypothèse qui n'explique rien.

Mr Fremy a trouvé tout récemment la solution de ce problème. Il a commencé par constater que la couleur verte était la plus commune et qu'elle était propre aux sels à base d'oxyde chromique. Puis examinant les sels chromiques violets, il les a décomposés par AzH^3; il obtient ainsi un précipité soluble en partie par digestion dans de l'ammoniaque aqueuse et donnant ainsi une solution rouge violette. Il examina la composition de cet hydrate dissous dans l'ammoniaque et constata que l'ammoniaque avait agi sur l'oxyde chromique qu'il en était résulté un ammonium composé, véritable métal d'une composition complexe qui en entrant dans les combinaisons salines donnait lieu à des sels violets. Il remarqua de plus que le véritable hydrate chromique pur donne toujours des sels verts en se dissolvant dans les acides.

Voici d'ailleurs l'équation qui explique la formation de cet ammonium composé appelé par Fremy Roséo-Chrôme.

On part d'un équivt. d'ammonium ordinaire tétratomique dans lequel H^3 sont remplacés par Cr''' triatomique et un H par un équivt. d'ammonium ceci donne une molécule très complexe.

$$Az^3 \left\{ \begin{matrix} H^3 \\ H^3 \\ H^3 \\ H^2 \\ H \cdot N \end{matrix} \right. \quad \text{devient} \quad Az \left\{ \begin{matrix} Cr''' \\ H^3 \\ H^3 \\ H^2 \, AzH^4 \end{matrix} \right. = AzH^4 \, Cr''' \, H^{12}.$$

Cet ammonium est monoatomique et forme des sels de couleur violette. En remplaçant cette formule atomique par le symbole Amle, nous aurons pour le nitrate roséo-chromique $\left.\begin{matrix} AO^4 \\ Aml^e \end{matrix}\right\} O^2$, pour le sulfate $\left.\begin{matrix} SO^4 \\ 2\,Aml^e \end{matrix}\right\} O^4$, pour le chlorure $\left.\begin{matrix} Aml^e \\ Cl \end{matrix}\right\}$ etc. &c.

Leurs Caractères.

Les sels verts de chrome ne donnent rien avec HS; avec AzH^3 ppté vert formé d'hydrate de sesquioxyde.

Les carbonates alcalins donnent un ppté vert d'hydrate avec dégagt de CO^2; $HO.HO$ ppte également les sels chromiques; le ppté est soluble dans un excès d'alcali et se ppte par l'ébullition toujours sous forme d'hydrate, mais teinte verte beaucoup plus vive que ne l'est celle du ppté obtenu à froid.

AzH^4O en ppte du $Cr^2O^3\,3\,HO$, insoluble dans un excès de réactif, cependant par un contact prolongé de ces corps, il finit par se produire une dissolution partielle, il se produit une coloration rouge due à la formation d'une certaine quantité de base roséo-chromique soluble dans l'ammoniaque.

Calcinés avec du nitre seul ou mélangé de CO^2KO, les sels de sesquioxyde de chrome produisent une coloration jaune due à la formation de CrO^3KO neutre qui peut se reconnaître à la réaction caractéristique qu'il donne avec l'eau oxygénée (BaO^2 + HCl)

Les sels de chrome chauffés au chalumeau avec du CO^2NaO à la flamme de réduction donnent une coloration brune. Chauffés à la flamme d'oxydation avec du borax ils donnent une perle d'un beau vert.

La colorat assez rose — Ammoniq — roséochromiq

$$Az^3 \left\{ \begin{matrix} H^3 \\ H^3 \\ H^3 \\ H^3 \end{matrix} \right\} \quad Az \left\{ \begin{matrix} Cr^{?} \\ H^3 \\ H^3 \\ H^3 \end{matrix} \right\} \quad Az^3 \left\{ \begin{matrix} Cr''' \\ H^4 \\ H^4 \\ H^4 \\ Az\,H^4 \end{matrix} \right\} O^3$$

Le nitrate roséochromiq sera $NO^4 \left[Az(\cdot H Cr. Am) \right] O$

Le sulfate sera $SO^3 \left[(Az\,H.\,Cr.\,Am) \right] O.$

et en types le sulfate sera

$$\left. \begin{matrix} 3\ S^3O^4 \\ 3(Az\,H^4 \\ 3(Az\,H^4) \end{matrix} \right\} \left(\begin{matrix} 3\ S^2O^4 \\ 2\left(Az^3 \left\{ \begin{matrix} Cr''' \\ H^4 \\ H^4 \\ Az\,H^4 \end{matrix} \right. \right) \end{matrix} \right) O^{12}$$

On a obtenu le sulfocyanure de chrôme

$$6\,(Cy\,S.\,KS) + 3\,(3\,SO^3,\ Cr^2O^3)$$

$$= 3\left\{ \begin{matrix} Cy^6 S^6 \cdot Cr^2 S^6 \\ Cr^2 \end{matrix} \right\} + 6\,(SO^3\,KO)$$

Sulfocyanure de chrôme. et en type

$$\left. \begin{matrix} \left. \begin{matrix} Cy^6 \\ K^6 \end{matrix} \right\} S^{12} \\ \left. \begin{matrix} Cy^6 \\ K^6 \end{matrix} \right\} S^{12} \end{matrix} \right\} + \left. \begin{matrix} 3\,S^2O^4 \\ Cr''' \\ Cr''' \end{matrix} \right\} O^{12} = \left. \begin{matrix} Cy^{12} \\ Cr''' \\ Cr''' \\ K^6 \end{matrix} \right\} S^{24}$$

Alun

$3\,SO^3\,Al^2O^3\,SO^3KO + 3KO.HO = 3\,SO^3\,KO$
SO^3KO
$+ 3\,Al^2O^3\,3HO$

et si KO.HO en excès Al^2O^3 est redissous

Si on emploie l carbonate, $CO^2 \nearrow$

$3SO^3Al^2O^3SO^3KO + 3\,CO^2KO = 3CO^2.3\,KO.SO^3$
HO
$KO.SO^3 + 3\,Al^2O^3.HO$

Si on prend HS = rien

AmS = ppté bl. gélatineux = Al^2O^3

et pas Al^2S^3 Il n'y a qu'1 condition

c'est si on fait passer CS^2 sur Al^2O^3

$= Al^2S^3$ qui est décomposé par HO

Voyez AmS + Alun

$3SO^3Al^2O^3SO^3KO + 3S\,Am = 3SO^3AmO.KO.SO^3$
$Al^2S^3H^3O^3$

ou bien $Am\,S.HS = 3\,SO^3\,AmO$ ~~+ HS~~
$KO.SO^3$
+ $Al^2O^3\,3HO$
$3HS$

Réactions générales des Alums.

Les alums sont des composés d'une nature particulière dont la formule générale est $\left.\begin{matrix}3SO^3 R^2O^3\\ SO^3 R'O\end{matrix}\right\}$ ou plutôt $\left.\begin{matrix}2S^2O^4\\ R'''\\ R'\end{matrix}\right\} O^8$, R''' étant un radical hexatomique qui pourra être ou l'aluminium ou le manganèse ou le ferricum ou le chrôme, R' étant un métal monoatomique Ex. $\left.\begin{matrix}2S^2O^4\\ Al'''\\ K\end{matrix}\right\} O^8$. $\left.\begin{matrix}2S^2O^4\\ Cr'''\\ K\end{matrix}\right\} O^8$ etc.

Les alcalis caustiques ou carbonatés déplacent les oxydes de la formule R^2O^3 à l'état d'hydrate (avec dégag.t de CO^2 dans le cas d'alcalis carbonatés). Le sulfure ammonique et les sulfures alcalins en général donnent également un pp.té d'hydrate de l'oxyde R^2O^3 avec dégag.t de gaz HS.

Quant aux agents oxydants comme le nitre, ils n'ont d'action oxydante directe que sur les alums de chrôme: formation de chromate de potasse.

Urane.

Les matières premières qui servent à la préparation des sels d'Urane sont.

1. La Pechblende, minerai très compliqué, noir comme le peroxyde de manganèse et qui renferme outre les oxydes uraneux et uraniques, du Pb, du bismuth, du cuivre, du zinc, du fer à l'état d'oxydes, du soufre, de l'arsenic et de la silice, c'est donc un mélange de silicates, d'arséniates, sulfures et d'oxydes.

2. La Chalkolithe, phosphate de chaux et d'urane + 8. HO.

3 L'Uranite qui est également un phosphate de chaux et d'urane + 12 HO.

Traitement de la Pechblende.

Pour isoler l'urane on attaquera la Pechblende par l'eau régale, on obtiendra une dissolution renfermant As à l'état d'AsO^5 le Pb et le Bi à l'état de nitrates, le soufre à l'état de SO^3HO, le Cu, le Zn, le Fe, l'Ur à l'état

de chlorures, la liqueur filtrée aura une couleur jaune. Restera sur filtre de la silice SiO^3 qui aura été précipitée par l'eau régale, plus du $PbO.SO^3$ et du sulfate basique de bismuth, résultant de la réaction de SO^3HO sur les nitrates de Pb et Bi contenus dans la liqueur. La liqueur filtrée et débarrassée ainsi de la silice, il faudra d'abord en séparer l'As. Ce corps sous l'influence de l'eau régale ayant passé à l'état d'AsO^5, il faudra d'abord réduire cet AsO^5; à cet effet on fera passer dans la solution un courant de SO^2 jusqu'à refus; SO^2 réduira AsO^5 en AsO^3, on fait bouillir la liqueur pour chasser SO^2 en excès puis on soumettra à un courant de HS qui précipitera AsO^3 à l'état d'AsS^3, le Pb et le Bi qui n'ont pas été complètement précipités par le SO^3HO de la liqueur primitive deviennent ainsi que le Cu insolubles à l'état de sulfures. On filtre, la nouvelle solution renferme des chlorures de zinc, urane et fer (car les chlorures uranique et ferrique qui existaient dans la liqueur primitive ont été réduits par le SO^2 tout aussi bien que l'AsO^5) on y fait passer un courant de Cl, puis on l'additionne de sulfure ammonique qui précipite le Zn et le Fe à l'état de sulfures, l'urane à l'état d'oxysulfure ou sulfure d'uranyle Ur^2O^2S.

On recueille le précipité sur filtre, on le lave à l'eau distillée puis on le délaie dans de l'eau distillée et on ajoute du carbonate ammonique qui dissout l'oxysulfure d'urane sans dissoudre ceux des 2 sulfures.

On filtre, on évapore la solution ammoniacale à siccité et on calcine pour chasser l'excès d'Am.O, CO^2, le résidu de la calcination est repris par NO^5HO, on obtient ainsi du nitrate d'Urane qu'on fera cristalliser $NO^5Ur^2O^3$

Réact. avec les types

1/ $\left.\begin{matrix} S^2O^4 \\ Al''' \\ Al''' \\ K^2 \end{matrix}\right\} O^{16} + 6 \left.\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\} O^2 \rightarrow 4 \left.\begin{matrix} S^2O^4 \\ K^6 \\ K^2 \end{matrix}\right\} O^{16} + \left.\begin{matrix} Al''' \\ Al''' \\ H^6 \end{matrix}\right\} O^{12}$

$= 4 \left(\begin{matrix} S^2O^4 \\ K^2 \end{matrix} \Big| O^4\right)$

$\left.\begin{matrix} S^2O^4 \\ Al''' \\ Al''' \\ K^2 \end{matrix}\right\} O^{16} + \left.\begin{matrix} 8\,K \\ Cl^2O^4 \end{matrix}\right\} O^4 = 4 \left.\begin{matrix} S^2O^4 \\ K^6 \\ K^2 \end{matrix}\right\} O^{16} \quad \left.\begin{matrix} Al''' \\ Al''' \\ 3\,Cl^2O^4 \end{matrix}\right\} O^{12}$

qui donne avec HO $\left.\begin{matrix} H^6 \\ H^6 \end{matrix}\right\} O^{12} = \left.\begin{matrix} Al''' \\ Al''' \\ H^6 \end{matrix}\right\} O^{12}$

$+ 3 (Cl^2O^4) O^2$

$3 \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \Big| O^2$

$\left.\begin{matrix} S^2O^4 \\ Al''' \\ Al''' \\ K^2 \end{matrix}\right\} O^{16} + 6 \left(\begin{matrix} Am \\ H \end{matrix} \Big| S^2\right) = 4 \left.\begin{matrix} S^2O^4 \\ Am^6 \\ K^2 \end{matrix}\right\} O^{16} + \left.\begin{matrix} Al''' \\ Al''' \\ H^6 \end{matrix}\right\} O^{12}$

$+ \left.\begin{matrix} H^6 \\ H^6 \end{matrix}\right\} O^{12} = \left.\begin{matrix} Al''' \\ Al''' \\ H^6 \end{matrix}\right\} O^{12} + \left.\begin{matrix} H^6 \\ H^6 \end{matrix}\right\} S^{12}$

1) Traitement du minerai Pechblende

Ur^2O^3, fe^2O^3, PbS, AsS^3, CuS, ZnS, $Ca\,Mg$, SiO^3 } AzO^5 + ClH } SO^3PbO, SiO^3

Cl^3Ur^2, Cl^3fe^2, AsO^5, $ClZn$, $ClCa$, $ClMg$ } SO^2 + SH = AsS^3

+ AmO, CO^2Am — (sol { Ur^2O^3, AmO ; { fe^2O^3, CaO, ZnO

2/ M. Péligot traite par AzO^5 puis par l'éther.

3/ ou oxyde avec CaO.

Péligot qui s'est spécialt occupé de l'urane retire ce métal de la pechblende par une méthode différente. Il commence par la traiter par de HCl qui dissout la plus grande partie du fer plus la magnésie et la chaux contenues dans la gangue, enfin le zinc. Il calcine la partie insoluble dans HCl avec du charbon à une temp. élevée pour réduire AsO³ en As et se débarrasser ainsi par volatilisation de cette impureté. Le produit de cette calcination est enfin traité par l'acide nitrique qui dissout l'urane et le fer non enlevé par HCl; la solution filtrée est traitée par CO² AmO qui ppte à l'état d'hydrate les oxydes de fer et d'urane. La solution filtrée peut contenir des traces d'oxyde de fer entraînés en dissolution à la faveur du CO² AmO. Pour les séparer on traite la solution ammoniacale par AmS qui ppte le fer à l'état de FeS tandis que la présence du CO² AmO empêche la pptation de l'urane.

La solution filtrée, complètt pure de fer est évaporée à sec et calcinée. On obtient ainsi l'oxyde d'urane qu'on peut redissoudre dans NO⁵HO, ppter par l'acide oxalique à l'état d'oxalate d'urane, ce ppté fournit par calcination un oxyde intermédiaire UrO. Ur²O³

Les sels d'Urane sont presque tous jaunes, ils ont peu d'application, on s'en sert dans la peinture sur porcelaine et dans la préparation d'un vernis sur verre de couleur jaune verdâtre.

L'Urane se combine à l'O. pour former différents oxydes.

1. l'Oxyde uraneux UrO qu'on obtient en pptant les sels uraneux par KO.HO et qui est noir.

2. l'Oxyde obtenu par calcination de l'oxalate d'urane UrO. Ur²O³

3. l'oxyde d'urane ordinaire Ur^2O^3 qui est jaune et dont les sels sont les plus fréquemment employés.

4. enfin les oxydes intermédiaires Ur^4O^5, Ur^4O^5 étudiés par Péligot.

Certains chimistes prétendaient il y a quelque temps avoir obtenu l'Ur métallique en décomposant le chlorure Ur^2Cl^3 par un mélange de K et de Na. mais Péligot a montré tout récemment que ce prétendu métal n'était autre chose qu'un degré d'oxydation inférieur de l'Urane.

Réactions des sels d'Urane.

Rien avec HS.

Avec AzH^4S préc. (insol. dans l'excès) mais qui n'est pas du sulfure d'urane propt. dit. C'est d'après M. Péligot un véritable oxysulfure de formule Ur^2O^2S, un sulfure d'Uranyle Ur^2O^2 et la preuve, c'est qu'en traitant par HCl on obtient un dépôt de soufre avec formation d'un protochlorure d'urane en dissolution verte qui traitée par KO.HO donne un préc. noir de protoxyde d'urane hydraté et non pas un préc. jaune d'hydrate de sesquioxyde.

a. $Ur^2O^2S + H^2Cl^2 = 2HO + S + Ur^2Cl^2$. b. $Ur^2Cl^2 + 2(KO.HO) = Ur^2O^2.H^2O^2 + K^2Cl^2$.

Le carbonate sodique donne dans une dissolution concentrée de sel d'urane un préc. jaune d'oxyde d'urane hydraté se dissolvant dans un excès de réactif, mais se reformant au bout de peu de temps.

KO = préc. jaune insol. dans l'excès uranate de KO

Am O = préc. insol.

Le CO^2Am y donne un préc. qui se redissout complt. dans un excès de réactif et y reste dissous.

Les bicarbonates de potasse et de soude donnent d'abord un dépôt qui se redissout ensuite pour se déposer de nouveau.

L'Uranate de KO est sol. dans AmO.CO^2
" NaO " " " " "
" AmO " " "
"
" + Cyanogène " " " " "

Le $KO.HO$ donne un ppté jaune insoluble dans un excès de réactif, d'uranate de potasse $Ur^2O^3.KO$.

L'AzH^4O donne de même un dépôt d'uranate d'ammoniaque (jaune)

Le $PO^5.2NaO.HO$ y donne un ppté presque blanc de phosphate d'urane qui peut être comme mis à profit pour le dosage de l'acide phosphorique libre ou en combinaison saline. Le phosphate d'urane est soluble dans certaines dissolutions ammoniacales.

Le Cyanure jaune donne avec une dissolution qui ne renferme que des traces d'Urane une coloration rouge très intense et un ppté rouge brun quand la liqueur est plus concentrée.

Le cyanure rouge ne donne qu'une coloration plus ou moins intense sans ppté.

Le Sulfocyanure donne color. rouge.

Tous les pptés d'urane sont solubles dans le carbonate d'ammoniaque qui ajouté préalablt. à une solution uranique en masque complt. la réaction.

Au chalumeau, chauffés avec du borax, les sels d'urane donnent une perle légèrt. colorée en jaune-clair.

Remarques générales sur les métaux de ce groupe.

La dissolution des bases de ce groupe dans les acides citrique ou tartrique, ou même la dissolution de leurs sels en présence de ces acides ne donnent pas trace de réactifs avec les réactifs ordinaires de ces métaux. Aussi pour peu qu'une fraction d'une pareille dissolution évaporée et calcinée sur une lame de platine, donne un résidu charbonneux pouvant faire supposer la présence de ces acides dans la dissolution à analyser, il est toujours prudent d'évaporer la solution à siccité et de calciner pour détruire l'acide organique qui peut y être contenu.

puis de reprendre par HCl, de filtrer la dissolution et de traiter ensuite comme à l'ordinaire la dissolution des chlorures ainsi obtenus.

Quand on se trouve en présence de sels insolubles de ce groupe, on les fait bouillir avec de la potasse caustique, le composé insoluble entre en dissolution, formation d'aluminate, de glucinate ou de chromite soluble;

d'uranate de potasse insoluble.

On recherchera donc l'alumine, le chrome, la glucine dans la solution, l'urane devra être cherché dans la partie insoluble, dans KO.HO bouillant. Ce résidu est jeté sur filtre, lavé à l'eau distillée, puis traité par le CO^2AmO qui redissout l'uranate de potasse facile ensuite à reconnaître.

Al · Gl · Cr · Ur. Séparation des Métaux de ce groupe

se trouvant en dissolution à l'état de chlorures, sulfates ou nitrates.

Al^2Cl^3 Gl^2Cl^3 } La solution est traitée par du KO.HO qui redissout les 2 hydrates à l'état de combinaisons solubles. La dissolution est ensuite soumise à l'ébullition, l'aluminate de potasse résiste à cette tempé. et reste en dissolution, le glucinate au contraire est décomposé, et la glucine précipite à l'état de $Gl^2O^3 3HO$.

2. On peut aussi précipiter la solution des 2 chlorures par du CO^2AmO le précipité de $Al^2O^3 3HO$ est insoluble dans un excès de CO^2AmO. L'hydrate de glucine au contraire s'y redissout. Par filtration on sépare $Al^2O^3 3HO$ et la solution ammoniaque soumise à l'ébullition laisse déposer son hydrate de glucine à mesure que $AmO.CO^2$ se dégage.

a) $\left.\begin{matrix} Al^2Cl^3 \\ GlCl^3 \end{matrix}\right\} + KO = \begin{matrix} \text{sol.} \\ \text{lu2.} \end{matrix} \left.\begin{matrix} Al^2O^3KO \\ Gl^2O^3KO \end{matrix}\right\} + 100° \ \frac{Gl^2O^3}{Al^2O^3KO}$

b) 〃 $+ AmO.CO^2 \ \frac{Al^2O^3.3HO}{Gl^2O^3.3HO.CO^2AmO} + 100° = Gl^2O^3 3HO$ ↓

sol.

a) $\left.\begin{matrix} Al^2O^3 \\ Cr^2Cl^3 \end{matrix}\right\} + KO = \begin{matrix} Al^2O^3KO \\ Cr^2O^3KO \end{matrix} + 100°$ $\dfrac{Cr^2O^3 3HO \text{ insol}}{Al^2O^3 ~~KO~~ \text{ sol.}}$

b) // $+ NO^5KO$ (fondre) $= \dfrac{\left.\begin{matrix} Al^2O^3KO \\ Al^2O^3Cl^3 \end{matrix}\right\} \text{sol. en partie} + Cl\,Am = \begin{matrix} Al^2O^3 + Al^2Cl^3 \\ Si\,KO = Al^2O^3 \end{matrix}}{Cr^2O^3KO \text{ sol.} + SO^2 = Cr^2O^3SO^3 \text{ verte}}$

jaune

$\left.\begin{matrix} Al^2Cl^3 \\ Ur^2Cl^3 \end{matrix}\right\} + Am\,O\,CO^2 = \dfrac{Al^2O^3 \text{ insol}}{Ur^2O^3 \text{ sol}}$

$\left.\begin{matrix} Gl^2Cl^3 \\ Cr^2O^3 \\ ~~Ur^2O^3~~ \end{matrix}\right\} + NO^5KO = \dfrac{Cr^2O^3KO}{~~Gl^2O^3KO~~} \; Gl^2Cl^3$

ou bien $Am\,O\,CO^2$ $\dfrac{Gl^2O^3 \text{ sol dans l'exces}}{Cr^2O^3 \text{ pptée}}$

$\left.\begin{matrix} Gl^2Cl^3 \\ Ur^2Cl^3 \end{matrix}\right\} + KO = \dfrac{Ur^2O^3KO \text{ insol., sol dans } Am\,O \cdot CO^2}{Gl^2O^3 \text{ sol.}}$

Al^2Cl^3 } traitement par $KO.HO$, les 2 hydrates se redissolvent dans un excès réactif
Cr^2Cl^3 } seulement le chromite est décomposé à l'ébullition et il y a pp^té de $Cr^2O^3.3HO$.

3 On peut aussi évaporer la solution à siccité, ajouter du nitre au résidu et calciner. Cr^2O^3 devient CrO^3 qui se combine à la potasse à l'état de chromate neutre. L'alumine passe égal^t à l'état d'aluminate de potasse. On reprend par l'eau le produit de la calcination, on obtient ainsi une dissolution de chromate et d'aluminate de potasse qu'on décompose par $AmCl$ qui détruit l'Al^2O^3KO en formant du KCl et de l'AmO. $Al^2O^3.3HO$ se pp^te, on filtre, il reste en dissolution du CrO^3KO facile à reconnaître.

Al^2Cl^3 } traitement par la potasse caustique en excès, formation
Ur^2Cl^3 } d'aluminate de potasse soluble, d'uranate insoluble, la présence de l'alumine dans la dissolution filtrée à l'état de Al^2O^3KO sera facile à déceler. Il suffit d'ajouter un sel ammoniacal, chlorure sulfate ou carbonate, on obtiendra toujours un dégag^t d'ammoniaque, une pp^tation d'alumine hydratée et formation d'un sel potassique. On peut même décomposer Al^2O^3KO par un simple courant de CO^2. / $Al^2O^3KO + nHO + CO^2 = Al^2O^3.3HO + CO^2KO$.

Gl^2Cl^3 } fusion avec nitre, transformation du Cr^2O^3 en chromate de potasse
Cr^2Cl^3 } de la glucine en glucinate, tous 2 solubles. Le produit de la calcination repris par l'eau est traité par $AmCl$, pp^tation d'hydrate de glucine, le liquide filtré ne renfermera plus que le CrO^3KO.

Gl^2Cl^3 } traitement par $KO.HO$ caustique, formation d'uranate de
Ur^2Cl^3 } potasse insoluble et de Gl^2O^3KO soluble, on recueille sur filtre l'uranate, et la solution filtrée est ou bien décomposée par l'ébullition ou

traitée par AmCl. (Dans l'un et l'autre cas l'hydrate de glucine se pp.te).

Cr^2Cl^3 } traitement par KO.HO, formation d'uranate potassique insoluble
Ur^2Cl^3 } et de chromate soluble. La solution filtrée et bouillie se
décompose et laisse déposer du $Cr^2O^3.3HO$ d'une couleur verte caractéristique.

Al^2Cl^3 } évaporation de la dissolution, fusion du résidu avec du nitre.
Gl^2Cl^3 } Le produit de la calcination, redissous dans l'eau renfermera du
Cr^2Cl^3 } chromate, de l'aluminate et du glucinate de potasse. On pp.te
l'alumine et la glucine par AmCl. On recueille sur filtre les 2 hydrates, et
la liqueur ne renfermera plus que du CrO^3HO, elle sera jaune et traitée par
un courant de SO^2 elle deviendra verte, par suite de la réduction du CrO^3HO
à l'état de Cr^2O^3 qui se combine au SO^3HO produit par la réduction. Cette dissolution
de sel de sesquioxyde de chrome fournira les réactions particulières au chrome.

Al^2Cl^3 } traité par KO.HO le mélange donnera un dépôt d'Ur^2O^3HO insol.
Gl^2Cl^3 } l'alumine et la glucine resteront en dissolution à l'état de sels
Ur^2Cl^3 } solubles que l'on séparera comme ci-dessus.

Gl^2Cl^3 } Ici encore KO.HO en excès donnera un dépôt d'uranate de potasse
Cr^2Cl^3 } le chromate et le glucinate resteront en dissolution et seront
Ur^2Cl^3 } ensuite faciles à séparer.

Enfin soit un mélange des 4 chlorures. KO.HO donne un pp.té d'uranate.
la solution filtrée donnera ~~xx~~ par l'ébullition un pp.té de $Gl^2O^3.3HO +$
$Cr^2O^3.3HO$ qu'on sépare par filtration, reste l'aluminate de
potasse en solution.

$\left.\begin{matrix} Ur^2Cl^3 \\ Cr^2Cl^3 \end{matrix}\right\} + KO = \dfrac{Ur^2O^3KO \text{ insol}}{Cr^2O^3KO \text{ sol} + ClK + aq}$ sol

$\left.\begin{matrix} Al^2Cl^3 \\ Gl^2Cl^3 \\ Cr^2Cl^3 \end{matrix}\right\} + NO^5KO = \dfrac{Cr^2O^3KO \text{ sol}}{\begin{matrix} Al^2O^3 \\ Gl^2O^3 \end{matrix}}$

$\left.\begin{matrix} Al^2Cl^3 \\ Gl^2Cl^3 \\ Ur^2Cl^3 \end{matrix}\right\} + KO = \dfrac{Ur^2O^3KO \text{ insol}}{}$

$\left.\begin{matrix} Gl \\ Cr \\ Ur \end{matrix}\right\} + NO^5KO$ ... on boil KO $\dfrac{Ur^2O^3KO}{}$

$\left.\begin{matrix} Al \\ Gl \\ Cr \\ Ur \end{matrix}\right\} + KO = \dfrac{Ur^2O^3KO}{}$

360

Calamine = $CO^2 ZnO$
Blende ZnS (feuilletée)

1/ $CO^2 ZnO + 3C = 3CO + Zn$

2/ $SZn + O = SO^3 ZnO + 2C = 2CO + SO^2 + Zn$

il distille en même temps que $Cd + As + Pb + Fe$.

Quatrième Groupe.

Du Zinc.

Le zinc ne forme que des sels blancs, à de rares exceptions près.

Le sulfate, l'oxyde et le carbonate sont des produits commerciaux qui se fabriquent en grand dans les arts.

L'oxyde de zinc commence à être consommé en grande quantité dans la peinture à l'huile en remplacement de la céruse; ZnO en effet couvre bien et n'a pas l'inconvénient de noircir par HS.

Ce produit s'obtient ord^t par calcination du zinc métallique au contact de l'air.

Quant au sulfate de zinc c'est un des minerais les plus communs: la Blende, qui est employé à sa préparation. La blende qui renferme Zn à l'état de ZnS est soumise à la calcination au contact de l'air, ZnS s'oxyde et passe à l'état de sulfate. Tout comme le FeS que la blende renferme souvent en assez forte proportion. Le produit de la calcination est repris par de l'eau qui dissout les 2 sulfates. On évapore et les cristaux obtenus sont purifiés par 2 ou 3 cristallisations successives.

Depuis l'emploi fréquent de la pile de Bunsen, on obtient comme produit secondaire des quantités considérables de sulfate de zinc. Mais comme ce produit provient de l'attaque du zinc du commerce par SO^3HO commercial, il est loin d'être un SO^3ZnO pur.

Pour le purifier compl^t (surtout pour le débarrasser du fer qui constitue la principale impureté), on y fait passer un courant de Cl qui fait passer $FeO.SO^3$ à l'état de $Fe^2O^3.3SO^3$, puis on fait bouillir la solution avec du ZnO qui, même s'il contient de l'oxyde ferrique, précipite tout le fer du sulfate ferrique à l'état de peroxyde, en s'y substituant pour former du $ZnO.SO^3$.
Cette substitution peut même se faire à froid (par simple contact prolongé).
On filtre, on évapore et on obtient des cristaux de $ZnO.SO^3$ exempts de fer. Mais le sulfate ainsi obtenu peut encore renfermer d'autres impuretés, entre autres l'As. Comme As peut provenir et du Zn et du SO^3HO employés, il est avantageux de purifier les matières premières qu'on veut employer pour la préparation du $ZnO.SO^3$ plutôt que de purifier le sel obtenu.
Le Zn du commerce est rarement pur. Il n'y a que le zinc laminé qui soit compl^t exempt de métaux étrangers. Quant au zinc ordinaire il contient de petites quantités de fer, de plomb, de cuivre, de cadmium, de manganèse, d'arsenic. Comme il faut très souvent en toxicologie du zinc pur de tout métal et notamment d'arsenic (appareil de Marsh ou recherche de As dans un produit organique) il est bon de savoir préparer du zinc pur.
1. Le procédé de H^te Ste Claire Deville consiste à transformer le zinc à l'état de $ZnO.SO^3$, puis en faisant cristalliser ce sel à plusieurs reprises, on parvient à le débarrasser compl^t de l'impureté la plus gênante de l'As. SO^3ZnO est ensuite calciné, formation de SO^2, d'O et résidu de ZnO qu'on réduit avec le charbon dans un creuset chauffé dans un four à réverbère.
2. On peut aussi partir du zinc du commerce et le redistiller dans une cornue en

Purification de Zn.

1/ Berzelius sublime le Zn dans des cornues (As et Cd passent)

2/ Sublimé dans 1 Ct. d'H. H Zn → As. Cd

3/ Deville prend ZnO + C

4/ $SO^3.ZnO + C$

72

Pour purifier.

1/ $SO^3 FeO$ / $SO^3 Zn$ { + Cl ou NO^5 = $3 SO^3 Fe^2O^3$ / $SO^3 ZnO$ } on prend 1/40 qu'on ppte par

$CO^2 NaO$ = Fe^2O^3 / ZnO qu'on purifie et qu'on lave

et qui sert à purifier $3 SO^3 ZnO$ / $SO^3 ZnO$ + ZnO / Fe^2O^3 } $ZnO.SO^3$

2/ $Zn^* Cl$ / $Cl^3 Fe^2$ } + $NaO.CO^2$ = (Fe^2O^3 / ZnO / 1/40) et on fait bouillir avec le 1er

= Fe^2O^3 / $ClZn$ / $ClZn^*$ + ZnO donc on a ZnO en solution dans le $ZnCl$

Donc il vaut mieux ne prendre que 1/100.

$\bar{A}$ et $\bar{A}$ de NaO ~~donnent~~ se ppte par HS et ZnCl

et un sel ferrique + $\bar{A}$. de NaO ppte
+ $\bar{A}$ + $\bar{A}$. NaO ne ppte pas

La ~~$HO+HO$~~ ppte. Al^2A^3 et ZnCl sol. dans l'eau
+ AmCl Al^2O^3 et ZnCl sien

↓

grès, on chauffe d'abord assez lentement de manière à amener la fusion du métal, à cette temp. l'AzH⁴Cl contenu à l'état d'Az⁵ se volatilise et passe dans le récipient, puis on finit par chauffer vivement de manière à amener la distillation du zinc qui viendra se condenser dans la partie la moins chaude de la cornue même.

Réactions des Sels de Zinc.

HS ne donne pas de ppté pour peu que la solution soit légt acide; dans une solution neutre dépôt blanc de ZnS soluble dans des traces de HCl.

AzH⁴S donne un dépôt blanc soluble dans les acides.

Les carbonates de soude et de potasse donnent un ppté d'hydrocarbonate de zinc, insoluble dans un excès de réactif, soluble dans l'ammoniaque, la potasse caustique ou le carbonate ammoniaque.

Le CO²Amt donne un léger dépôt d'hydrate, compt soluble dans un excès de réactif.

La KO,HO donne un dépôt d'hydrate de zinc soluble dans un excès de réactif. pptable de cette dissolution par HS.

L'Amt donne de même un ppté d'hydrate de zinc soluble dans un excès de réactif.

Le Cyanure jaune donne un dépôt blanc.

Le Cyanure rouge donne un dépôt jaune caractéristique ~~xxx xxx~~ et décèle les moindres traces de Zn. Le ferricyanure de zinc est le seul sel de zinc coloré.

Chauffés au chalumeau sur un charbon en présence du nitrate de cobalt, les sels de zinc donnent une coloration verte des plus caractéristiques.

Du Fer.

Métallurgie du fer. Le fer existe dans la nature à l'état de sulfures, de carbonate ou d'oxyde.

Les sulfures ou pyrites ne servent pas génért à l'extraction du fer, le produit serait trop dispendieux et de mauvaise qualité, les pyrites donnent un fer cassant. Cependant depuis quelque temps en Irlande et dans l'Oural, on tire des pyrites un fer doux d'une excellente qualité. Les arséniures sulfurés ne sont pas exploités pour l'extraction du fer. Il n'en est pas de même des carbonates ferreux ou fer spathique et des combinaisons oxygénées du fer.

1. L'oxyde ferrique anhydre qu'on trouve à l'état cristallin (fer oligiste) et à l'état fibreux ou compact. (hématite rouge)

2. L'oxyde magnétique ($Fe^3O^4 = FeO + Fe^2O^3$) ou pierre d'aimant naturelle cristallise en cubes plus ou moins déformés. (Le fer spathique cristallise en rhomboèdres, les pyrites en cubes).

3. L'oxyde ferrique hydraté. Il en existe diverses variétés telle que l'hématite brune, la limonite, le minerai en grains ou oolithique.

L'oxyde de fer existe encore combiné à de la silice et à de la chaux.

Enfin on connaît des combinaisons du fer avec le chrome, le titane.

Ces différents minerais oxydés du fer servent à fournir: 1. le fer ductile, 2. la fonte. 3. l'acier.

Un essai préliminaire du minerai ayant indiqué la richesse en Fe^2O^3, la la nature de la gangue.

 Le manganèse(?) fer

$$\left.\begin{matrix} SiO^3 \\ SiO^3 Al^2O^3 \\ Fe^2O^3 \end{matrix}\right\} + C = \begin{matrix} Fe^2O^3 + C = CO^2 + CO^2 + Fe^nC \\ \text{mais il y } SiO^3 \text{ en fondant} \\ CO^2 CaO = SiO^3 CaO + CO^2 \end{matrix}$$

et $Al^2O^3 + SiO^3 + CO^2 Al^2O^3 =$ Silicate d'Al + CaO fusible

Donc on a du fer + C et de Si moins Ph. et Az.

a) $\left.\begin{matrix} Fe \\ C \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} Cl \\ Cu \end{matrix}\right\} = \begin{matrix} Fe^2Cl^3 \\ \text{sol.} \end{matrix} + \left.\begin{matrix} Cu \\ + C \end{matrix}\right\} + SO^3 = SO^3 CuO$ ou NO^5 de mais $C = CO^2$ mi...

(Berzelius) $\begin{matrix} Cu \\ + C \end{matrix} + Cl^3 Fe^2 = \dfrac{Cl\,Cu}{\dfrac{Fe^2Cl^2}{+C}}$ ↓

b) $\left.\begin{matrix} Fe \\ C \end{matrix}\right\}$ au + fonte, au − pt., + pôle $= \begin{matrix} -C \\ +Fe \end{matrix}$ (allemand)

c) $\left.\begin{matrix} Fe \\ C \end{matrix}\right\} + I$ ou Cl $= \dfrac{FeI}{C + Si\,?}$ (Péligot)

(Regnault)

d) $\left.\begin{matrix} Fe \\ C \end{matrix}\right\} + \begin{matrix} Cr^2O^3KO \\ + ClO^5KO \end{matrix} \Big\} = \dfrac{Fe^2O^3}{CO^2} + KO = KO.CO^2$

(Boussingault)

e) $\left.\begin{matrix} Fe \\ C \end{matrix}\right\} + ClH = \dfrac{ClH\,FeO}{Si + C}$ → CO^2

f) $\left.\begin{matrix} C \\ Si \\ Az \\ Fe \end{matrix}\right\} + HgS = \dfrac{FeS}{\begin{matrix} Az \rightarrow \\ C + Si \text{ restant.} \end{matrix}}$

1° Si le minerai est très riche et contient de 98 à 99% de Fe^2O^3, on emploiera la méthode catalane pour l'exploiter. Ce procédé n'exige pas une temp. aussi élevée et donne du fer immédiat. ductile, presque pur; mais il ne donne qu'une partie du métal, car une partie plus ou moins considérable du Fe^2O^3 se dissoudra dans la gangue infusible et formera avec cette gangue (c. à d. le silicate d'alumine) un silicate double fusible à la temp. de l'opération. Si la gangue est simpl. quartzeuse il y aura encore une perte de Fe^2O^3 passant à l'état de silicate de fer encore fusible.

Le procédé employé en Corse, dans les Pyrénées consiste à réduire le minerai par du charbon de bois dans un creuset quadrangulaire ~~employé~~ emprisonné dans un massif au dessous d'une tuyère. Au commencem.t de l'opérat. cette cavité est remplie par 2 masses distinctes, mais continues, l'une de charbon, l'autre le minerai; la 1re plus grande que l'autre et recevant le souffle de la tuyère. À mesure que la combustion marche, la double masse s'affaisse et on ne remplace que celle de charbon; la gangue de l'autre masse se convertit en silicate à base de fer fusible et qui coule dans le creuset en entraînant le fer déjà réduit. L'opération est terminée quand tout le minerai est descendu dans le creuset sous forme de scories fondues et de fer réduit. une portion de la scorie s'écoule par une ouverture pratiquée dans le fond du creuset, l'autre reste emprisonnée dans la masse spongieuse du métal. On porte celle-ci sur une enclume pour la battre avec le martinet, marteau d'un poids d'au moins 600 kil. les coups font jaillir la scorie, les cavités se resserrent, leurs parois se soudent les unes aux autres, en un mot le fer est forgé, on le tire en

tamisé et on le livre au commerce.

Théorie. L'air lancé par les soufflets convertit en CO^2 le C voisin de la tuyère, ce gaz rencontre du charbon incandescent qui le ramène à l'état de CO le nouveau gaz remonte à son tour du Fe^2O^3 et le réduit pour redevenir CO^2 qui se dégage enfin. En même temps la gangue se combine à une partie de Fe^2O pour former le laitier ou la scorie fusible.

La méthode des hauts fourneaux est aujourd'hui la plus générał^t employée et permet d'exploiter avantag^t les minerais moins riches. Elle exige une haute temp^re et fournit presque tout le métal, mais non pas à l'état de fer doux, mais bien à l'état de fer combiné avec le carbone, à l'état de fonte. Il y arrive un courant d'air (tantôt froid, tantôt chauffé à 200 ou 300°) très rapide brûle le carbone voisin des tuyères avec production de CO^2, ce CO^2 en montant dans le fourneau rencontre du charbon incandescent qui le réduit à l'état de CO, CO en passant sur du minerai qui se trouve encore à une temp^re assez élevée le réduit et redevient CO^2 qui se dégage. Le minerai introduit par le gueulard, alternat^t avec du charbon descend peu à peu, éprouve la déshydratation dans la cuve (partie supérieure); dans la partie inférieure de la cuve jusqu'au ventre réduction de Fe^2O^3 par CO. Du ventre jusqu'au bas des étalages, le fer finit par se réduire par l'influence du charbon lui-même, comme à une temp^re élevée dans cette zone aussi s'opère la combinaison du fer avec du carbone pour former la fonte qui arrivent au niveau des tuyères (point de temp^re la plus élevée) en compagnie de la gangue et des fondants (castine ou ~~herbue~~) à l'état de ~~[illegible]~~

g) $\left.\begin{array}{l} Fe \\ Si \\ C \\ Az \end{array}\right\} HgCl =$ (Fe^2Cl^3) Hg^2Cl Az $\xrightarrow{O}$ Cl Si

h) $\left.\begin{array}{l} Fe \\ C \\ Si \\ Az \\ Ph \end{array}\right\} + \begin{array}{l} NO^5 \\ HCl \end{array} = \left.\begin{array}{l} Cl^3Fe^2 \\ \hline CO^2 \rightarrow \\ SiO^3 \\ Az \rightarrow \\ PO^5 \end{array}\right\} + AmS - \begin{array}{l} FeS \\ \hline AmS \rightarrow \\ AmCl \rightarrow \\ PO^5HO \rightarrow \\ + Fe^2Cl^3 \end{array}$

$\left.\begin{array}{l} PO^5HO \\ Fe^2Cl^3 \end{array}\right\} + \bar{A}.NaO =$ ppté de $PO^5 Fe^2O^3$ insol dans $\bar{A}$

car $Fe^2O^3PO^5$ + HCl
insol dans $\bar{A}$.

en fusion; en ce point aussi s'accomplit l'attaque de la gangue par les correctifs avec formation de silicates doubles fusibles qui finissent par tomber ainsi que la fonte dans le creuset. la fonte au fond, le laitier en haut.

À mesure que le niveau de la matière fondue s'élève dans le creuset, les laitiers s'écoulent peu à peu en débordant sur un plan incliné nommé l'Aire. Quand le creuset est rempli de fonte on ouvre un tampon d'argile qui ferme le creuset et on opère la coulée, le métal fondu coule du creuset dans des trous pratiqués dans le sable, où il se solidifie et forme les gueuses.

Comme combustible on emploie tantôt le charbon, tantôt le coke, le charbon de bois laisse une faible proportion de cendres, facilt. fusible et n'altérant en aucune façon la fonte, aussi obtient on dans ce cas un laitier parfaitt. fusible. Le coke au contraire donne beaucoup de cendres renfermant du FeS, or à la tempre. à laquelle se forment les silicates fusibles, le FeS introduit du soufre dans la fonte et la rend de mauvaise qualité.

Pour éviter ce grave inconvénient on ajoute beaucoup de chaux, il se forme alors du CaS qui passe dans la scorie. Mais cette addition rend le laitier moins fusible, il est donc nécessaire que la tempre. soit bien plus élevée.

On est donc obligé de donner une plus grande hauteur aux fourneaux chauffés par le coke, afin d'augmenter les degrés de chaleur par un trajet plus long, un tirage plus considérable.

Reste à parler maintenant des fondants ou correctifs. Nous avons vu qu'on détermine par un essai préliminaire la nature de la gangue du

minerai. Si la gangue est siliceuse, le fondant à ajouter sera non seulement de la chaux (car le silicate de chaux qui se formerait serait lui-même très-peu fusible) mais encore de l'argile, de manière à déterminer la formation d'un silicate double d'alumine et de chaux fusible. Si la gangue est argileuse, on ajoutera de la chaux ou de la craie qui donnera comme tout à l'heure un laitier fusible à la temp.re du haut-fourneau.

Par la méthode des hauts-fourneaux on obtient donc le fer à l'état de fonte. Cette fonte renferme en dissolution outre le carbone, une proportion variable de silicium, car tant que la silice ou les silicates de la gangue éprouvent une réduction partielle sous l'influence du CO ou des hydrocarbures, en donnant du silicium qui entre en fusion dans la fonte. Elle renferme de plus de faibles proportions de Ph. de S. de Mn et de Ph.

Affiner la fonte, c'est la transformer en fer doux, c.à.d. en fer très-appauvri en C. en Si. en Mn. Cet affinage peut se faire:

1. Par le procédé Comtois (affinage au petit foyer) 2. par la méthode anglaise (affinage de la houille). Cet affinage est divisé en 2 opérations dont la 1re se passe au four de finerie et la seconde dans le four à puddler.

Quant aux phénomènes chimiques qui se passent dans l'affinage les voici: Le silicium avec peu de fer s'oxydent pour former un silicate très-basique, sous l'influence de la chaleur et de l'air des tuyères. Le carbone de la fonte réduit l'excès de la base de ce silicate et passe à l'état de CO. Si dans la fonte il y a du Mn, il entrera dans le silicate en même temps que le Fe_2O^3; s'il y a du Ph il s'oxydera et passera à l'état salin. On voit

dire que l'affinage donne lieu à une certaine proportion de scories fusibles ($SiO^3Fe\,O^3$) mais formation qui entraine toujours une perte plus ou moins considérable de fer.

Acier

L'Acier, d'après les anciennes opinions, est un état intermédiaire entre le fer et la fonte; c'est un corps qui renferme moins de C. S. Si. que la fonte, plus que le fer doux. On peut arriver à l'acier soit en partant de la fonte, soit en partant du fer doux.

1. Dans les forges catalanes on obtient directement un fer plus ou moins riche en acier dit fer aciéreux.

2. L'acier de forge est un acier qu'on obtient par la décarburation partielle de la fonte blanche ou fonte manganésifère dans un appareil analogue à celui qu'on emploie dans la méthode Comtoise d'affinage de la fonte. Ces produits réunis sous le nom d'Acier naturel ne peuvent pas être homogènes

3. L'acier de cémentation s'obtient en chauffant du fer doux en présence du charbon en poudre dans des caisses de briques réfractaires chauffées dans des fours voutés; ici encore on obtiendra un produit fort peu homogène. Le corroyage et surtout la fusion ont pour objet de fournir un acier tout à fait homogène.

Analyse de la Fonte.

1. Berzelius traite la fonte par du CuCl, le fer contenu dans la fonte déplace le Cu du CuCl en devenant FeCl, quant au Cu il est précipité avec le charbon contenu dans la fonte. Ce précipité recueilli et lavé est ensuite

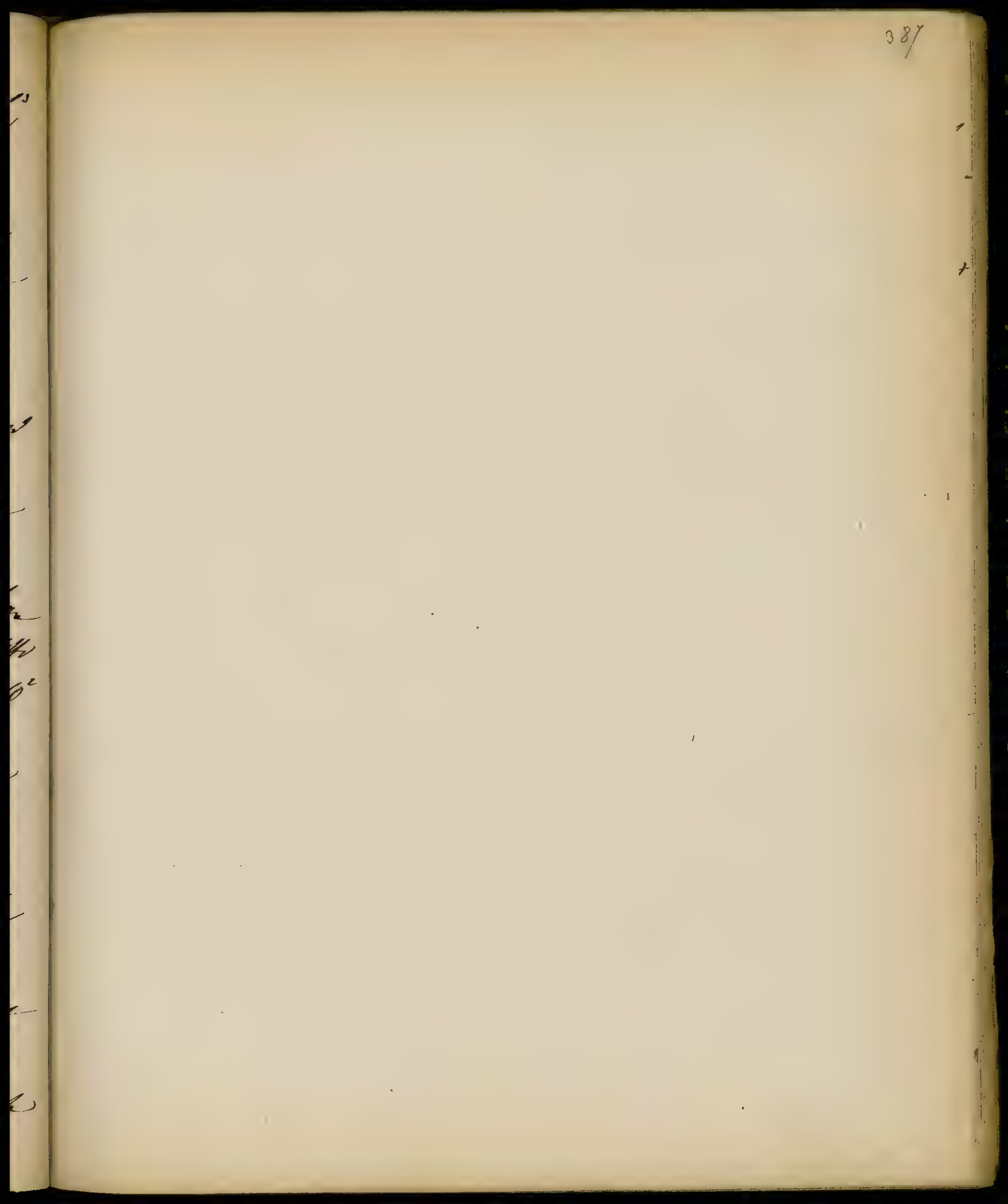
traité par une solution concentrée de Fe^2Cl^3, réaction sur le seul Fe^2Cl^3, réduction de ce dernier à l'état de FeCl et dissolution de Cu à l'état de CuCl, le charbon restera comme résidu.

2 Weyl chimiste anglais se sert d'une pile de Bunsen, il suspend au pôle + un poids donné de fonte, au pôle − une lame de platine. Le fer se dissout dans l'acide de la pile et le charbon reste indissous et se reprend.

3 Wohler chauffe la fonte au rouge dans un tube en porcelaine et y fait passer un courant de Cl, formation de FeCl volatil qui distille, quand sous l'influence de Cl, il cesse de se produire du FeCl, il remplace le courant de Cl par un courant d'O après avoir préalab^t fait communiquer le tube en porcelaine avec un tube à boules de Liebig, renfermant de la potasse caustique en dissolution et dont on détermine exact^t le poids. L'O transforme le charbon resté dans le tube en CO^2 qui va se dissoudre dans la solution de KO.HO et l'augmentation de poids de l'appareil à boules fera connaître la quantité de CO^2 qui aura passé et par suite le poids du C de la fonte.

4 Regnault se sert d'un tube à analyse organique dans lequel il chauffe la fonte à analyser en mélange d'un mélange de $CrO^3 KO$ et de $ClO^5 KO$, ces 2 énergiques oxydants déterminent par leur action réunie l'oxydation du fer et du C de la fonte si le tube est suffisamment chauffé. Le fer restera dans le tube à l'état de Fe^2O^3 le carbone deviendra CO^2 qui se dégagera et sera retenu par un appareil à boules; quant au Si et au P, ils resteront à l'état d'oxydes.

5 Pour doser l'azote contenu dans la fonte, M. Boussingault traite la fonte



en question par HCl, formation de FeCl et dégagt. de H qui se trouvant à l'état naissant en présence d'Az donnera de l'AzH³ et par suite en présence de HCl du AzH⁴Cl. Porté à doser l'ammoniaque qui se trouvera dans la liqueur, filtrant le produit de l'action de HCl sur la fonte et traitant par KO.HO on obtiendra un ppté de Fe^2O^3 et un dégagt. d'AzH^3, ce dernier est recueilli tout entier avec soin (par un dispot. spécl.) dans un tube à boules contenant de HCl étendu, augmentation de poids qui permettra de calculer AzH^3 et par suite Az.

b On peut aussi pour doser l'Az de la fonte, chauffer dans un tube en verre un poids donné de fonte en présence d'un excès de HgS. Le fer de la fonte décompose HgS avec formation de FeS fixe et distillation de mercure, l'azote qui n'est plus retenu par le fer va se rendre dans une cloche graduée reposant sur une cuve à mercure, le volume de l'Az connu, on en déduit facilt. son poids. Quant au Hg il se condense dans la partie antérieure du tube.

Nouvelles Idées sur l'Aciération.

On a toujours pensé que la cémentation ~~l'Aciération~~ du fer était une carburation directe provenant du contact prolongé du fer et du charbon à une temp. élevée. Vers la fin de 1860 M. Caron annonça que la cémentation ne pouvait se faire que par le concours d'un composé volatil carboné et que ce composé était le C^2Az ou un cyanure volatil. Dans la pensée de M. Caron, la cémentation restait toujours une carburation, mais l'élément carburant, le carbone avait pour véhicule l'Az. Dans les caisses de cémentation où en apparence il n'y a que du fer et du charbon, il se forme néanmoins des cyanures dûs aux alcalis mêlés au charbon.

De son côté M. Fremy établit une distinction nette entre l'acier et la fonte — pour lui la fonte, c'est du $Fe + C$ et la preuve, dit-il, c'est qu'en faisant passer un courant d'hydrogène bicarboné sur du fer chauffé au rouge dans un tube de porcelaine, le C^4H^4 se trouve décomposé et son élément carbone se combine au fer pour le transformer en fonte. Pour lui l'acier c'est du $Fe + C + Az$ et la preuve, c'est l'expérience qui l'a conduit à fabriquer de l'acier de toutes pièces, en faisant passer un courant simultanément de C^4H^4 et d'AzH^3 sur du fer chauffé au rouge dans un tube en porcelaine.

Pour M. Fremy c'est donc l'Az qui constitue toute la différence entre la fonte simple carbure de fer et l'acier qui est un azoto-carbure. Ces 2 chimistes présentèrent leurs opinions à l'Académie des Sciences et une discussion des plus vives s'établit entre eux; force expériences furent faites des 2 côtés à l'appui des 2 opinions. Fremy crut un instant avoir trouvé la vérité ce qu'il avançait par l'expérience que voici: ayant démontré comme nous venons de le dire plus haut qu'un courant simultané de C^4H^4 et d'AzH^3 transformait le fer en acier, il fit l'inverse: il soumit un acier d'une bonne qualité à l'action simultanée d'une températ. très haute et d'un courant de H, cet H enleva l'Az de l'acier et le transforma en AzH^3 qui se dégagea, restait donc comme résidu un composé qui ne renfermait plus trace d'Az. Or bien ce composé M. Fremy prouva qu'il n'avait aucune des propriétés de l'Az. Il lui semblait donc avoir établi d'une manière irréfutable que la présence de l'Az était indispensable pour qu'il y ait acier (voir d'ailleurs comment il interprète les phénomènes chimiques de la cémentation). L'ammoniaque produisait d'abord le azoture

de fer en dégageant de l'H qui rend le fer poreux, le gaz hydrocarburé décompose et ensuite l'azoture en agissant par leur H et par leur C, l'excès d'Az se dégage à l'état d'AzH^3 ou de ($AzH^3.C^2Az$) ce qui augmente encore la porosité du métal, tandis que le C de l'hydrocarbure vient s'unir à un reste d'Azote et constituer ce composé azoto-carboné qui paraît être l'élément essentiel de l'acier.

M. Caron ne se tint pas pour battu; après avoir démontré qu'en faisant passer un courant de Cy Am sur de la fonte chauffée au rouge, il transformait la fonte en acier, il répéta l'expérience de Frémy, et après avoir chauffé pendant longtemps de l'acier dans un courant de H jusqu'à disparition complète de l'Az à l'état d'AzH^3 de manière à amener (dans les idées de Frémy) la destruction de l'acier, il fit passer sur cet acier prétendu détruit un courant de C^4H^4 avec action de la chaleur; sous cette double influence, le corps en expérience était redevenu de l'acier et cependant il ne renfermait plus d'azote manifestement. Doit-il conclure que pour qu'il y ait de l'acier, la présence de l'Az n'est pas indispensable, l'Az peut y exister, mais dans des proportions très variables, d'ailleurs toujours très faibles.

Frémy posa alors la question en d'autres termes et soutint qu'il ne connaissait pas un seul acier qui fut formé exclusivt de fer et de carbone, et que tous contenaient des corps pouvant jouer les uns le rôle de l'Az comme le Ph les autres le rôle du C comme Si Bo. Dès lors la question des quantités d'Az perdait son importance puisque cet élément pouvait être remplacé par ses congénères.

Enfin M. Chevreul se fondant sur les expériences et les analyses de

M. Boris est venu clore toutes les polémiques en déclarant qu'il fallait envisager l'acier aujourd'hui non comme un corps défini par la nature de ses parties constituantes, mais comme un état particulier du fer produit par l'union de ce métal avec des corps de nature variable. Ainsi, après avoir établi que l'acier est du fer qui se durcit par la trempe, il distingue 1. les aciers formés de Fe et de C. 2. les aciers formés de Fe, de C. et un 3e corps. 3. les aciers ~~sans carbone~~.

Des Sels de Fer.

Le fer forme 2 espèces de sels: les Sels ferreux et les Sels ferriques. Dans les sels ferreux il est diatomique, dans les sels ferriques il est hexatomique.

Comme type des sels ferreux nous prendrons le Sulfate ferreux, le Chlorure ferrique sera le type des sels ferriques.

Caractères des Sels ferreux.

Les dissolutions de $FeO.SO^3$ ne donnent rien avec HCl; avec $Az H^4 S$ ou tout autre sulfure alcalin un ppté noir de sulfure ferreux FeS. Avec les carbonates alcalins fixes ou volatils, ppté de $CO^2.FeO$ blanc, peu stable, s'oxydant à l'air avec une facilité remarquable et passant du blanc au vert bleuâtre puis au vert sale, enfin au jaune rougeâtre en devenant complt. carbonate ferrique. Les bicarbonates donnent le même ppté avec dégagt. de CO^2. L'ammoniaque donne un ppté d'oxyde ferreux, se comportant d'une façon analogue, seult. en présence d'une grande quantité d'ammt

Séparation et dosage d'un mélange de sels ferreux et ferrique.

$FeO + Fe^2O^3$. On prend deux volumes égaux de la liqueur ferroso-ferrique. L'une de ces portions est transformée en sel ferrique et on dose la quantité de Fe^2O^3 du mélange.

Soit <u>a</u> cette quantité :

D'autre part on dose la quantité de fer contenue dans une autre portion du liquide, soit <u>b</u> cette quantité.

$FeO + Fe^2O^3$. Soient $FeO = x$, $Fe^2O^3 = y$:

Connaissant x et y, nous pouvons par les équivalents calculer la quantité de fer métallique correspondant à les quantités x et y de FeO et Fe^2O^3 ; en effet si à FeO correspond Fe de fer, à une quantité de Fe à l'unité correspond $\frac{Fe}{FeO}$ et à x correspond $\frac{Fe \times x}{FeO}$ soit $\frac{Fe}{FeO} = f$ et $\frac{Fe}{Fe^2O^3} = g$ nous aurons $fx + gy = b$

Par un calcul analogue nous pouvons calculer la quantité de Fe^2O^3 correspondant à un poids connu x de FeO. Soit px cette quantité, nous aurons

$$px + y = a.$$

D'où on a :

$$fx + gy = b \qquad px + y = a$$

$$y = a - px$$

$$fx + g(a - px) = b.$$

$$fx + ga - pgx = b$$

$$x(f - pg) = b - ga. \qquad y = a - p\left(\frac{b - ga}{f - pg}\right) = a - \frac{pb - pga}{f - pg}$$

$$x = \frac{b - ga}{f - pg} \qquad = \frac{af - pga - pb + pga}{f - pg} = \frac{af - pb}{f - pg}$$

ou d'$AmO.SO^3$ la réaction des sels ferreux par l'ammoniaque et le $AmO.CO^2$ est complt. masquée, toutefois la solution ne tarde pas à se troubler.
Le phosphate sodique donne un ppté blanc qui ne présente rien de particulier.
Le cyanure jaune donne un ppté blanc bleuissant à l'air
le cyanure rouge un ppté bleu foncé. (bleu de Turnbull)

Des sels ferriques.

Les sels ferriques donnent génral. des solutions rouges ou jaunes. rougeâtres traitées par HS leurs dissolutions donnent un dépôt de soufre, l'H de l'HS réduisent le sel ferrique et le transformant en sel ferreux.
Ce dépôt de soufre pourrait être confondu avec ZnS ou avec les hydrates d'alumine ou de glucine, mais le soufre se dépose d'une manière toute particulière que ne présente la formation d'aucun autre ppté, il se pelotonne, s'agglomère.
Le sulfure ammonique exerce 2 actions distinctes sur les sels ferriques c'est d'abord une action réductrice analogue à celle d'HS, accompagnée comme cette dernière d'un dépôt de soufre, il y a en outre formation de $SAmO^4$. $3SO^3Fe^2O^3 + HSAmO = AmO.SO^3 + HO + 2(SO^3FeO) + S.$
Un nouvel équivt. de sulfure ammonique réagit alors sur le sel ferreux qui s'est formé et le ppte à l'état de protosulfure de fer.

$$2(SO^3FeO) + 2(AmO.HS) = 2(AmO.SO^3) + 2(FeS) + 2(HO)$$

Cette pptation simultanée de soufre et de sulfure ferreux apparaît d'une manière fort évidente.

Le $KO.CO^2$ donne un dépôt de carbonate ferrique, d'un jaune sale, insol. dans un excès.

Le CO^2AmO donne un ppté analogue mais qui n'est pas complᵗ insol. dans un excès.

Le bicarbonate de soude donne avec dégagᵗ de CO^2 un ppté de carbon. ferrique qui est loin d'être insoluble dans un excès de bicarbonate. Cette solubilité du carbonate ferrique dans les bicarbonates alcalins explique la présence du fer dans les eaux de source et de rivière.

Le $KO.HO$ donne un dépôt d'hydrate ferrique insoluble dans un excès de réactif, même en présence d'$AmCl$.

Le phosphate de soude donne un ppté blanc de phosphate ferrique, rougissant sous l'influence de l'ammoniaque qui s'empare de son acide et met en liberté le $Fe^2O^3 3HO$. Le phosphate ferrique est soluble dans un excès de sel ferrique, aussi quand on verse une petite quantité de phosphate alcalin dans une grande quantité de sel ferrique, ne voit on pas apparaître de ppté.

Le phosphate ferrique est insoluble dans l'acide acétique.

Le cyanure jaune y donne un ppté de bleu de Prusse.

Le cyanure rouge donne une simple coloration plus foncée, mais sans trace de ppté bleu, si le sel ferrique est exempt de sel ferreux.

Le sulfocyanure de potassium donne avec les sels ferriques une coloration rouge de sang très intense qui permet de reconnaître des traces presque infin. petites de sel ferrique. C'est donc un moyen de constater la présence de sel ferrique dans un sel ferreux que le sulfocyanure ne colore pas, s'il est exempt de sel ferrique. Si la quantité de sel ferrique est trop faible

pour que la production de la teinte rouge soit appréciable, on conseille d'agiter la liqueur dans un tube avec un peu d'éther qui dissoudra la matière colorante et viendra gagner la surface du liquide par le repos en y formant une couche d'une teinte prononcée.

Le Tannin de la Noix de galle donne avec les sels ferreux une coloration bleue sans ppté; avec les sels ferriques au contraire un ppté noir bleuâtre d'une intensité de couleur remarquable (Encre)

Enfin les sels de fer chauffés au chalumeau avec du borax ou du [illegible] donnent à la flamme de réduction une perle d'un jaune verdâtre; à la flamme d'oxydation une perle rouge-brun foncé.

Manganèse.

La source première du manganèse est le bioxyde ou peroxyde connu en minéralogie sous le nom de Pyrolusite, qui se présente sous forme de masses cristallines rayonnées (caractère qui les rapproche assez du sulfure d'antimoine) Il existe aussi en minéralogie 2 peroxydes hydratés, ce sont l'Acerdèse et la Hausmannite. On connaît enfin un minerai de manganèse nommé Braunite, il est constitué par du Mn^2O^3 anhydre et beaucoup plus rare que la pyrolusite.

La Pyrolusite sert en grand: 1° à la préparation du Cl (traitement par HCl) 2° à la préparation de l'O. (traitement par la chaleur seule ou par SO^3HO sous l'influence de la chaleur) Nous verrons plus tard comment on peut doser la quantité de MnO^2 pur contenu dans une pyrolusite en partant de la quantité de Cl qu'il peut dégager sous l'influence de HCl.

Extraction du Chlorure manganeux.

On peut ord.t dans les laboratoires des résidus de la préparation de Cl. Cette masse renfermant encore de la pyrolusite non décomposée, du MnCl plus de la silice provenant de l'attaque partielle des silicates de la gangue par HCl, plus enfin la partie du minerai insoluble dans HCl. En reprenant par l'eau, on obtiendra en solution le MnCl mélangé de plus ou moins Fe^2Cl^3 qui se trouve dans cet état en solution dans une liqueur saturée de Cl. On évapore la solution et on obtient une masse colorée en jaune par le Fe^2Cl^3, on reprend de nouveau par de l'eau et sur cette nouvelle dissolution on prélève une fraction plus ou moins considérable suivant la quantité de fer qu'on présume être en dissolution 1/20 p. ex. on le précipite à l'état de CO^2MnO impur et mêlé de $Fe^2O^3\,3HO$ en le traitant par du CO^2NaO. Ce précipité recueilli avec soin et débarrassé par des lavages de l'excès de CO^2NaO employé est mis à bouillir avec le gros de la dissolution. Le CO^2MnO va réagir sur le Fe^2Cl^3, en formant du MnCl, du $Fe^2O^3\,3HO + CO^2$; le $Fe^2O^3\,3HO$ viendra s'ajouter à celui que contenait le carbonate impur et se séparera par filtration. Tout le fer étant ainsi séparé (on constate d'abord l'absence du fer dans la dissolution par un petit essai) on filtre et on obtient du MnCl pur qui pourra servir à la préparation de tous les sels de manganèse; il suffira en effet de le précipiter à l'état de CO^2MnO, qu'on traitera par l'acide voulu et qu'on fera cristalliser.

Comme le bioxyde de manganèse est une ~~meilleur~~ matière première qui

104

n'est pas sans valeur commerciale et qui d'ailleurs a de grandes applications dans l'industrie, on s'est occupé à différentes reprises de régénérer le bioxyde de manganèse ayant servi à la préparation de l'Cl. Voici comment:

1° On mélange les résidus de l'action de HCl sur le peroxyde avec du nitre cubique et on expose le mélange à une temp. assez élevée, il y a dégagt de vapeurs nitreuses, décompost du MnCl et oxydt du Mn qui devient MnO^2 noir. On opère cette oxydation en grand dans les arts, la réaction se passe dans de grandes cornues en grès, on produit ainsi des torrents de vapeurs nitreuses qui sont utilisées pour ainsi dans les chambres de plomb pour l'oxydation du gaz SO^2.

2 On fait bouillir les résidus avec de la chaux en présence d'une quantité suffisante d'eau, la chaux décompose le Fe^2Cl^3 plus volontiers que le MnCl; dépôt de $Fe^2O^3\ 3HO$; formation de CaCl. La liqueur filtrée renfermant par conséquent MnCl + CaCl est traitée à l'ébullition par une quantité suffisante de $CaO.CO^2$: double décomposition entre MnCl et $CaO.CO^2$; dépôt de $MnO.CO^2$ et formation de CaCl; cette poudre qui par calcination fournit du MnO^2 anhydre.

3 Enfin dans les industries qui fournissent du CO^2 AmO à bon marché on précipite par du CO^2 AmO à l'état de $MnO.CO^2$ la solution obtenue en reprenant par l'eau les résidus de la préparation du Cl et filtrant: et le précipité ainsi obtenu est calciné à l'air.

Enfin les résidus de la préparation du Cl servent directement dans les usines à gaz où, préalablement mélangés avec de la chaux ils sont utilisés pour absorber l'HS du gaz de l'éclairage. Dans ce cas HS passe d'abord à l'état de CaS

qui réagit ensuite sur MnCl pour former MnS insoluble.

Il existe différents degrés d'oxydation du Mn; ce sont MnO. Mn^2O^3, Mn^3O^4. MnO^2. MnO^3 et Mn^2O^7

L'oxyde rouge Mn^3O^4 s'obtient par la calcination du MnO^2 à une temp. élevée, il y a dans ce cas dégagt de 1/3 de l'O. du MnO^2.

Le sesquioxyde Mn^2O^3 est un composé très instable.

Le protoxyde MnO est un composé plus stable et donne des sels colorés en rose.

L'acide manganique MnO^3 s'obtient en chauffant dans un creuset d'argent MnO^2 avec de la potasse, on obtient ainsi une masse verte formée presque uniquement de MnO^3KO, il se forme ensuite de l'oxyde rouge intermédiaire si la calcination s'est faite à l'abri de l'air; car dans ce cas une partie du MnO^2 se réduit à l'état de Mn^3O^4 pour fournir lui-même au reste du MnO^2 l'oxyg. nécess. à sa transformation en MnO^3.

Acide permanganique MnO^7. Le MnO^3KO sous l'influence de l'eau chaude se décompose en permanganate de potasse qui reste dissous et donne une coloration rouge et en MnO^2 qui se dépose sous forme de poudre brune

$$3(KO.MnO^3) + HO = MnO^2 + Mn^2O^7KO + 2(KO.HO)$$

Voilà. L'oxyde intermédiaire Mn^3O^4 peut être rangé dans le type oxyde manganique et en effet la formule atomique de Mn^2O^3 est $\left.\begin{matrix}Mn^2\\Mn^2\\H^6\end{matrix}\right\}^{VI} O^{12}$. ce groupement moléculaire de ce composé est hexatomique comme celui de l'hydrate ferrique.

Cet hydrate donnera ainsi les 2 anhydrides que voici:

1°. $\left.\begin{matrix}Mn''\\Mn''\\H^4\end{matrix}\right\}^{VI} O^{10}$. 2°. $\left.\begin{matrix}Mn''\\Mn''\\H^2\end{matrix}\right\}^{VI} O^8$. Si dans ce second anhydride

on remplace H basique par Mn'' radical diatomique nous aurons pour la formule rationnelle du composé $\left.\begin{matrix}Mn''\\Mn''\end{matrix}\right\}^{VI}\Big\}O^8$.

Caractères des Sels de Mn'' manganèse.

(Chlorure, nitrate ou sulfate)

1° HS pas de réaction.

2. AmS. Dépôt de MnS hyd. rosé, couleur de chair.

3. Carbonates alcalins. Dépôt blanc de CO^2 MnO soluble en totalité dans AmCl ajouté en grand excès. De même si l'on ajoute une quantité considérable d'AmCl à la dissolution manganeuse, les carbonates alcalins n'y produisent plus trace de ppté.

4. Bicarbonates. Même réaction.

5. La Potasse caustique donne un dépôt blanc d'hydrate manganeux peu stable, s'oxydant avec une grande rapidité à l'air se passant au ~~bleu~~ brun foncé.

6. L'ammoniaque donne une réaction analogue, seul^t. si on opère sur le chlorure contenant un excès d'acide, il est évident qu'on n'aura pas de ppté par suite de la formation d'AmCl qui masque la réaction.

7. La solution d'hypochlorite de chaux oxyde le sel manganeux, le fait passer à l'état de sel manganique qui laisse déposer de l'hydrate par addition d'un excès de réactif.

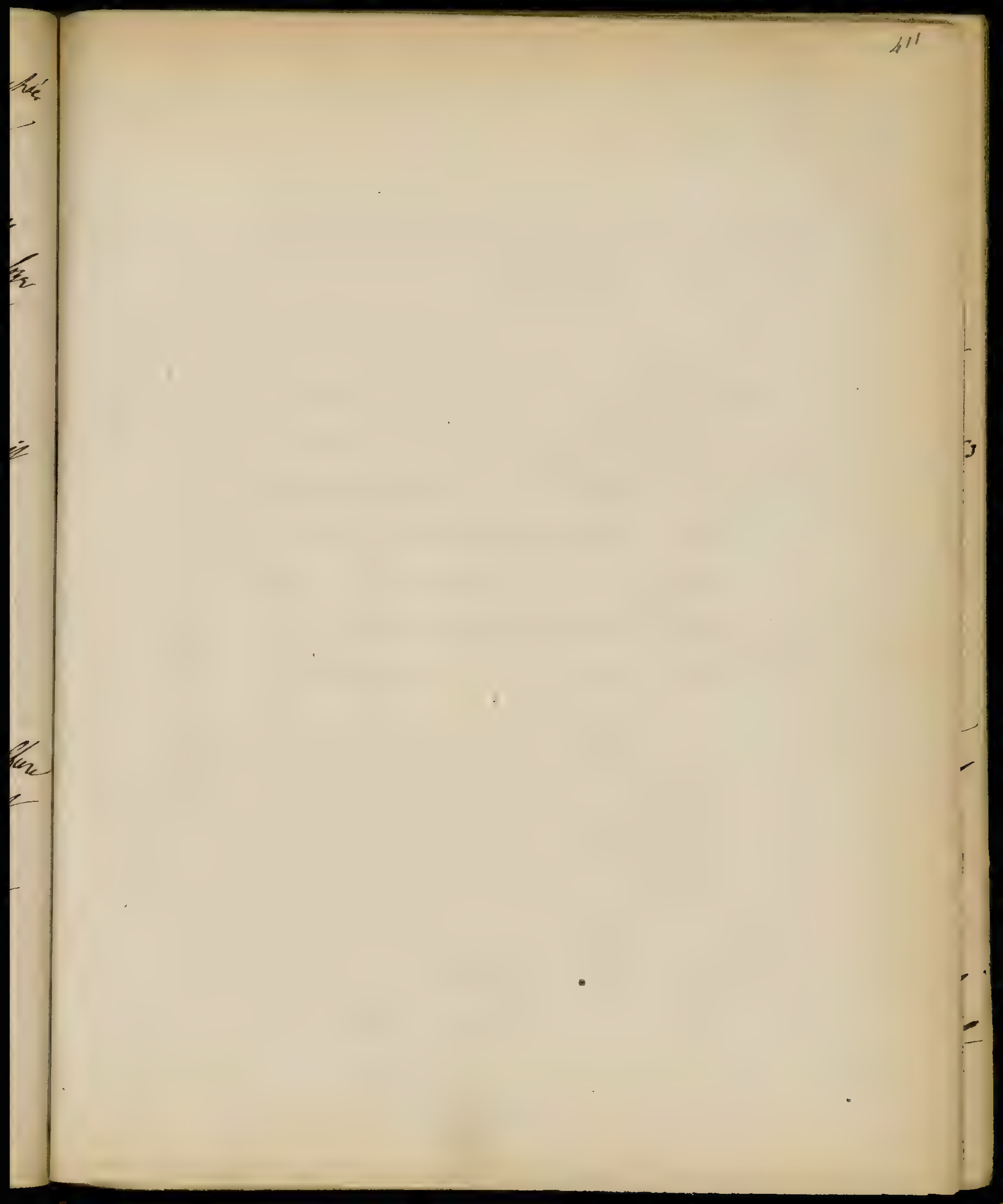
8. Le phosphate sodique donne un ppté blanc de phosphate manganeux décomposable au bout d'un certain temps par l'ammoniaque avec colorat. brune.

9° Le cyanure jaune donne un dépôt blanc.

10. Le cyanure rouge donne un préc[ipité] brun de couleur plus ou moins tranchée.
11. Pour reconnaître des sel manganeux, on chauffe la substance avec du NO^5HO en présence du bioxyde de plomb, il se produit ainsi une belle coloration d'acide hypermanganique qui constitue une des réactions les plus sensibles des sels manganeux. Seulement il faut avoir soin d'employer dans cette réaction un NO^5HO exempt de chlorure de chaux (chlorure de chaux qui peut provenir de la préparation de l'oxyde plombique, ce dernier s'obtenant, les ouvriers par la décomposition de l'acétate de plomb par le chlorure de chaux) car le chlorure de chaux plus du NO^5HO donnerait du Cl qui détruirait notre acide hypermanganique.
Enfin au chalumeau chauffés avec du borax ou du sel de phosphore, les sels manganeux donnent une couleur rouge violette; avec le CO^2NaO additionné d'un peu de nitre chauffés à la flamme réductive production d'une perle verte.

Du Cobalt.

Le Cobalt existe dans la nature à l'état de cobaltgris ou arséniosulfure de cobalt, renfermant de faibles quantités de fer et de nickel: 2 à l'état de cobalt arsenical renfermant de l'As, un peu de S du Fe du Ni. du Co.
Le cobalt ayant de grandes applications industrielles (car son oxyde est la base de belles couleurs bleues dont la peinture en porcelaine tire un si grand parti). Il est également la base du bleu de Thénard; il sera donc intéressant de connaître le mode d'extraction des composés cobaltiques solides.



Le Cobalt et le Nickel se trouvent toujours associés en proportions variables aussi l'extraction de ces 2 corps ou plutôt de leurs composés salins doit-elle évidemment marcher de front.

1. On traite par l'eau régale l'un ou l'autre des minerais de cobalt. As passera à l'état AsO^5, le Ni, le Co, le Cu à l'état de chlorure ainsi que le Fe qui deviendra Fe^2Cl^3.

La dissolution filtrée sera traitée par un courant de SO^2 qui réduira AsO^5 à l'état AsO^3, le Fe^2Cl^3 à l'état de FeCl; après ébullition de la liqueur pour chasser l'excès de SO^2 courant d'HS qui précipitera AsO^3 à l'état AsS^3 (Orpiment hydraté) et le CuCl à l'état de CuS. Après 12 heures de repos la liqueur saturée d'HS aura abandonné tout l'AsS^3.

Nouvelle filtration, on obtiendra ainsi une solution contenant le fer, le nickel à l'état de chlorures ainsi que le cobalt etc

2. Le minerai pulvérisé est mélangé avec une partie de S et 2 parties de $KO\cdot CO^2$ est soumis à la fusion dans un creuset, le soufre réagit sur l'arsenic et sur le CO^2KO, produit du AsS^3 (sulfide d'arsenic) d'une part, du KS de l'autre, ces 2 sulfures en se combinant formeront un arsénio-sulfure soluble dans l'eau, il se formera en outre des sulfures de fer, de nickel, de cobalt, de cuivre etc insoluble dans l'eau.

Le produit de la fusion est pulvérisé et épuisé par de l'eau jusqu'à élimination complète de l'arsenio-sulfure. Le résidu est repris par HCl qui dissout les sulfures métalliques à l'état de chlorures, on fait arriver dans la liqueur filtrée un courant d'HS: précipité de CuS, restent en dissolution NiCl + CoCl + FeCl.

3. On calcine une partie de minerai avec 1 p. de nitre et 1 p. de CO^2KO. L'As passe à l'état d'arséniate de potasse soluble, les métaux à l'état d'oxydes insolubles. Le produit est lavé avec soin à l'eau et les oxydes sont dissous dans HCl. On filtre, on fait passer un courant d'HS qui ppte l'As.

4 Procédé Liebig. Liebig part du sulfoarséniure qu'il soumet à un grillage préalable, la totalité de l'As s'en va ainsi à l'état d'AsO^3. Le résidu du grillage est pulvérisé et calciné dans un creuset avec du bisulfate de potasse, après calcination on pulvérise de nouveau et on projette dans l'eau bouillante. Par la calcination avec $KO.HO.2SO^3$ l'arsenic que le grillage peut avoir laissé dans le minerai passe à l'état d'AsO^5 qui se combinent avec les oxydes NiO, Fe^2O^3 forme des arséniates insolubles dans l'eau, le cobalt passe en dissolution à l'état de sulfate ainsi que le sulfate non décomposé par la calcination. AsO^5 se combine aux oxydes NiO, Fe^2O^3 de préférence, mais si ces 2 oxydes devaient exister dans le minerai en quantité insuffisante pour saturer AsO^5, il pourrait arriver qu'une partie du CoO passât aussi à l'état d'arséniate insoluble; pour éviter cette formation, on ajoute au minerai avant la calcination avec $2(SO^3)KO\,HO$ une certaine quantité de Fe^2O^2 ou de SO^3FeO, de manière à ce que AsO^5 trouve des bases pour se combiner.

Le produit de la calcination est donc repris par l'eau bouillante, la dissolution est filtrée, elle renferme, avons nous dit, du SO^3CoO, de SO^3KO et des traces peut-être d'AsO^5KO. On fait bouillir après addition de HCl, puis on y fait arriver un courant de SO^2 qui réduit AsO^5HO en AsO^3HO

passent à l'état de AsS en présence de HCl. Puis dans la solution fortement acide on fait passer un courant de HS qui précipite AsO à l'état de AsS^3, la solution filtrée est une liqueur rouge renfermant des $CoCl$ avec des traces de $NiCl$.
Par les 3 premiers procédés nous sommes toujours arrivés à une solution renfermant du Co du Ni et du Fe à l'état de chlorures, voici comment on les sépare.
Un courant de Cl commence à transformer en chlorure ferrique tout le $FeCl$, puis comme cette solution de chlorure est toujours acide on y ajoute peu à peu du $NaO.CO^2$ avant que tout l'acide HCl ne soit saturé, tout le Fe se trouvera préc. à l'état de $Fe^2O^3.3HO$, le Co et le Ni n'étant pas précipités dans ces conditions.
Le fer étant ainsi complèt. éliminé (inutile de dire qu'on ajoute la liqueur alcaline avec précaution sans en mettre d'excès pour ne pas précipiter le Ni et le Co) on filtre et la solution est additionnée d'hypochlorite de chaux qui précipite immédiat. le $CoCl$ à l'état de CoO^3 sous forme de dépôt noir, le Ni restera en dissolution et après filtration de ce dernier produit on arrivera à une dissolution d'un beau vert complèt. exempte de Co et de Fe.
Le Cobalt forme un certain nombre d'oxydes.
1. Le protoxyde CoO, la base des sels de cobalt, s'obtient en précipitant une dissolution de sel cobalteux par KHO^2. Il se forme ainsi un précipité d'hydrate cobalteux $CoOHO$ dépôt violet qui par calcination devient anhydre et prend la forme d'une poudre noirâtre.
2. Le sesquioxyde Co^2O^3 est le résultat de la décompos. d'une solution de sel de cobalt en présence de $KO.HO$ et du Cl.

3. L'oxyde intermédiaire Co^3O^4 est un composé analogue à l'oxyde ferroso-ferrique (Fe^3O^4 oxyde magnétique) à l'oxyde mangano-manganique (ou oxyde roug. Mn^3O^4) il s'obtient par calcination à l'air du CoO.

Quelques chimistes admettent encore des combinaisons oxygénés du cobalt ayant pour formule $Co^2O^3.3CoO$ ou $Co^2O^3.4CoO$; d'autres considèrent les prétendues combinaisons comme de simples mélanges de CoO et Co^2O^3.

Caractères des dissolutions de protoxyde.

Les sels cobalteux sont en réalité les seuls sels de cobalt employés, cependant il existe des sels de sesquioxyde, mais ils sont très instables.

Les dissolutions des sels cobalteux sont roses si elles sont acides; neutres elles ont une couleur ~~blanche~~ bleue.

Avec HS pas de ppté.

Avec AmS dépôt noir de CoS compl^t. insoluble dans HCl étendu (caractère de séparation avec le Fe, le Mn, le Zn, le Ni dont les sulfures sont solubles dans HCl étendu) lég^t. soluble dans HCl concentré.

Avec les carbonates alcalins dépôt rose violacé de $CoO.HO$ soluble dans l'ammoniaque, dans AmCl, dans $AmO.CO^2$ ou dans $AmCy$.

Le bicarbonate de potasse donne un ppté de même couleur.

Le CO^2AmO donne un ppté soluble dans un excès de réactif avec production d'une teinte rose particulière.

La potasse caustique donne un dépôt bleu lilas qui se salit et verdit au contact de l'air, mais sans passer à l'état de $Co^2O^3.3HO$ par la seule influence de l'O de l'air.

L'hypochlorite de chaux donne un dépôt noir de Co^2O^3 hydraté; si la liqueur est très étendue le dépôt peut ne peut pas apparaître.

Le $2(NaO.HO)PO^5$ donne un dépôt bleu lilas.

Le Cyanure jaune un dépôt verdâtre.

Le Cyanure rouge un dépôt rouge-brun.

Une des réactions les plus caractéristiques des sels de cobalt, c'est la réaction au chalumeau, avec le borax ou avec le sel de phosphore, ils donnent une perle limpide d'un beau bleu presque noir si l'on emploie trop de sel de cobalt.

Remarque. Nous avons oublié en parlant des caractères des dissolutions, une des réactions les plus caractéristiques des sels de cobalt, et qui sert de point de départ pour la séparation du cobalt et du nickel et dont l'idée est due à Liebig. Si on ajoute à une dissolution de cobalt du KCy, il se forme un dépôt jaunâtre sale de CoCy qui se redissout dans un excès de KCy en donnant une solution légt. verdâtre (cyanure double de K et de Co. KCy CoCy.)

Si dans cette liqueur on ajoute du HCl, celui-ci décompose KCy, formation de KCl + HCy, destruction par conséquent du cyanure double et séparation de CoCy. Le CoCy étant ainsi séparé à nouveau, si on soumet le tout liqueur et dépôt à l'ébullition et si durant l'ébullition on ajoute alternatt. du KCy et du HCl par petites portions, le CyCo sera dans ces conditions insoluble dans HCl, mais ce dernier qui se trouve constamment en excès réagira sur le KCy qu'on ajoute par petites portions et dégage du HCy en formant du KCl. C'est cet HCy libre qui attaquant peu à peu le CoCy le transforme en Co^2Cy^3 avec dégagt. d'H. $Co^2Cy^2 + HCy = Co^2Cy^3 + H.$

Ce sesquicyanure se trouvant en fin de compte en présence d'un excès de HCy s'y combine en formant un composé analogue au cyanure rouge, véritable cyanocobaltate de potasse, combinaison définie pouvant cristalliser en magnifiques parallélipipèdes obliques d'un jaune pâle, ayant pour formule $Co^2Cy^3(KCy)^3$ ou $Co^2K^3Cy^6$. Ce composé est soluble dans l'eau et reste en dissolution dans la réaction qui nous occupe malgré l'excès de HCl que contient la liqueur, car il n'est pas décomposé par HCl comme le CoCy KCy. Cette réaction est un peu longue

mais très caractéristique et n'est pas sans danger pour l'opérateur à cause du CyH qui se dégage constamment.

Un mot maintenant sur la série d'ammoniums composés dont le cobalt constitue l'élément le plus important, composés découverts par un chimiste allemand et sur lesquels Frémy a éveillé l'attention en France. Sans nous arrêter à en donner le mode de préparation, nous en donnerons simplement la formule.

Le 1er de ces ammoniums a pr formule Az^3H^9Co''', c'est le cobalticonium il dérive d'une molécule triatomique d'ammonium Az^3H^{12} dans laquelle le radical Co''' a remplacé 3H. Ce composé forme des sels bleus.

2 L'amicobalticonium, dérivé du métal précédent dans lequel 1 d'H a été remplacé par une molécule d'AzH^4, sa formule est donc $Az^3\left\{\begin{matrix}Co'''\\H^8\\AzH^4\end{matrix}\right.$ ou $AzH^4Co'''H^2$. Ce métal forme des sels lutéocobaltiques ou presque incolores.

3 Un autre composé dérivé du cobalticonium dans lequel 2 d'H ont été remplacés par 2 d'AzH^4 pour former $Az^3\left\{\begin{matrix}Co'''\\AzH^4\\AzH^4\\H^7\end{matrix}\right. = Az^5H^{15}Co'''$

4 L'ammonium xanthocobaltique est d'une composition encore plus complexe, c'est du cobalticonium dans lequel 1 d'H a été



remplacé par de l'AzH^4 et l'autre par de NO^2, sa formule est donc $Az^3 \left\{ \begin{matrix} C^{6'''} \\ H^7 \\ NO^2 \\ AzH^4 \end{matrix} \right. =$
$Az^5 C^{6'''} H^{10} O^2$. Ce métal forme des sels jaunes.

C'est un sel xanthocobaltique qui se forme dans une des réactions les plus tranchées des sels de cobalt. En effet quand on traite une dissolution concentrée de cobalt (protazotate saturé par de l'Az H [illegible] acidifié) par du nitrite de potasse en présence d'acide acétique, on observe une formation lente mais sûre d'un ppté d'un beau jaune, ppté qu'on a pris longtemps pour du nitrite de potasse et de cobalt, mais qui d'après Frémy serait un véritable sel xanthocobaltique.

On connaît enfin un dernier ammonium cobaltique dérivant du cobaltiaconium dans lequel 3 H auraient été remplacés par 3 AzH^4. Il a pour formule $Az^3 \left\{ \begin{matrix} C^{6'''} \\ AzH^4 \\ AzH^4 \\ AzH^4 \\ H^6 \end{matrix} \right\} = Az^6 C^{6'''} H^{18}$.

Nickel.

Le nickel existe dans la nature à l'état de sulfo-arséniure sous forme de minerai d'une couleur grise particulière parmi des filons jaunes constitués par l'arsénio-sulfure et dont la couleur rappelle celle du bronze. Ce sont ces minerais qui servent à l'extraction du nickel, métal qui entre pour une assez forte proportion dans la monnaie mixte et qui allié en petite quantité au laiton forme le maillechort.

Le nickel du commerce s'extrait du kupfernickel (arséniure de Ni) ou du speiss, arsénio-sulfure, produit d'usines fort répandu dans le commerce contenant presque la moitié de son poids de nickel. Pour extraire le ce minerai est grillé avec soin après pulvérisation dans un fourneau à réverbère

Le résidu est dissous à chaud dans HCl concentré, la dissolution est étendue, additionnée d'une quantité de bisulfite de soude telle que SO^2 se trouve en grand excès, on chauffe jusqu'à l'ébullition pour compléter la réduction d'AsO^3 et pour chasser l'excès de SO^2.

On fait passer ensuite dans la liqueur encore tiède un courant de HS pour précipiter le reste de l'As en même temps que Cu, Pb, Bi; on laisse reposer pendant 12 heures le liquide saturé d'HS, on sépare par le filtre les sulfures et on évapore la liqueur à sec. Le résidu de l'évapor. contient outre le Ni un peu de cobalt et de fer, traité par l'eau il donne une solution presque neutre qu'on traite par l'hyp. ClONa après addition d'une petite quantité de HCl, le fer et le cobalt passent ainsi à l'état de peroxydes, on ajoute alors du $BaO.CO^2$ ou du $CaO.CO^2$ pour précipiter les métaux peroxydés à l'état de $M^2O^3 3HO$. La séparation est complète à l'ébullition. Si la liqueur ne contient pas assez de SO^3HO pour précipiter toute la baryte ou toute la chaux qui a servi à la réaction il faudrait en ajouter suffisamment pour précipiter à la fois les sulfates et les oxydes métalliques. Enfin la liqueur filtrée ne renferme plus que du Ni: qu'on précipite par un carbonate alcalin. Le CO^2NiO converti en oxalate et chauffé à un violent feu de forge dans un creuset fermé donne du Ni pur. Si on chauffe le $NiO.CO^2$ à cette temp. dans un creuset brasqué, on aura le métal moins pur mais d'une pureté suffisante pour les applications industrielles, il retient du charbon.

Réactions des Sels de Nickel.

Les sels de nickel sont verts, ils ne donnent rien avec HS.

$$\text{Sulfures} \left.\begin{matrix} S \\ Ni \\ Fe \\ Co \\ As \end{matrix}\right\} + Cl\,O.\,NaO = \frac{As\,S^3.\,S\,Na}{\dfrac{Co^2O^3 \\ Fe^2O^3}{Ni\,O^3}}$$

$Ni\,O^3$ + hypochlorite or CaO

AmS + Ni = NiS sol dans AmS mais en faisant bouillir
insoluble

Par AmS (?) précipité de NiS insoluble dans les acides faibles, à peine soluble dans les acides concentrés, soluble en totalité dans l'eau régale.
Les carbonates alcalins donnent avec dégag.t de CO^2 un pp.té vert de NiO.HO soluble dans CO^2 AmO. Il en est de même de $2CO^2$.NiO.HO.
Le CO^2.AmO donne un léger pp.té vert soluble en totalité dans un excès de réactif en donnant une solution d'un beau bleu.
L'AmO en petite quantité donne un pp.té vert de NiO.HO qui se dissout avec la plus grande facilité dans un excès de précipitant. + color. bleue
violet en
L.KO.HO donne un pp.té vert pomme insoluble dans un excès de $KO.HO$, soluble en totalité dans CO^2 AmO. Le KO.HO pp.te égal.t la totalité du nickel tenu en dissolution dans une liqueur non formant AmO ou AmCl en excès.
Le cyanure jaune donne un pp.té vert clair. insol. ds 1 excès
Le cyanure rouge une coloration caractéristique jaune verdâtre (couleur feuille morte.)
Le KCy donne d'abord un pp.té vert pâle soluble dans un excès de réactif et pp.table de cette dissolution par HCl. Si on traite cette dissolution à l'ébullition par des additions alternatives de petites quantités de KCy et d'HCl on n'observe jamais la formation d'un composé analogue au cyano-cobaltate de potasse soluble en présence d'un excès d'HCl, autrement dit le pp.té de NiCy déterminé par addition d'HCl à la liqueur renfermant le NiCy.KCy en dissolution, ne disparaîtra pas, ne se dissoudra jamais dans un excès de KCy et d'HCl qu'on ajoutera altern.t et quelque long temps que l'on prolonge l'ébullition.
Enfin au chalumeau les sels de nickel donnent avec le borax une perle brune-verdâtre tantôt plus ou moins feuille morte, se rapprochant de la couleur fournie par la réaction du cyanure rouge.

N. B. Zn Mn. ..

Séparation des Métaux du 4e Groupe.

Nous admettons ces métaux dissous à l'état de sulfates, nitrates ou mieux encore de chlorures.

De plus si l'un des métaux à éliminer est le fer, nous supposerons toujours que la liqueur ait été préalablement soumise à l'action d'un courant de Cl, cet agent porte son action uniquement sur FeCl pour le transformer en Fe^2Cl^3, tous les autres chlorures restant à l'état de protochlorures.

Fe^2Cl^3 { On ajoute du CO^2BaO et on fait bouillir, au bout de peu de temps
MnCl { tout le fer est précipité à l'état de $Fe^2O^3.3HO$, il reste en dissolution la totalité du MnCl. Le précipité est un mélange de $Fe^2O^3.3HO$ plus l'excès de CO^2BaO employé; on le reprend par HCl qui dissout l'un et l'autre, puis la solution est traitée par SO^3HO qui précipite le BaCl à l'état SO^3BaO. La solution filtrée fournira ensuite le caractère des dissolutions ferriques.
2. On peut employer le succinate ammonique qui précipite tout le sel ferrique et le manganèse reste en dissolution.

Fe^2Cl^3 { 1° La solution étant préalablement neutralisée par addition d'acétate
ZnCl { de soude, si elle devait renfermer du HCl en excès, de manière à ce qu'elle ne renferme que du $C^4H^4O^4$ libre (qui reste dans toute la solution) puis on la traite par HS qui précipite la totalité du Zn à l'état de ZnS, et réduit le Fe^2Cl^3 à l'état FeCl avec dépôt de soufre; FeCl reste dissous. 2° On ajoute de l'ammoniaque et du AmCl dont le mélange détermine la précipitation de tous les oxydes à formule générale R^2O^3 à l'état d'hydrates, Fe^2Cl^3 est donc ainsi précipité en totalité, le Zn reste dans la solution

1/ $\left.\begin{matrix} Fe^2O^3\ ClH \\ MnO\ ClH \end{matrix}\right\} + ClAm0 + Am0 = \frac{Insol}{Sol.}$

2/ :0 $+ \bar{S}.Am0 = \frac{\bar{S}.Pb0}{Null}$

3/

+ $\bar{A}$

2/ ~~Fe^2Cl^3~~
~~ZnCl~~

$+S \nearrow$

[illegible] = $\frac{CoS}{[illegible]}$ [illegible]

[illegible] = CoS.

[illegible]

[illegible]

[illegible] pour MnO^2

2/ $\left.\begin{matrix} MnCl \\ CoCl \end{matrix}\right\}$ + AmO + Mn^2O^7 oxydant + HCl = $\left.\begin{matrix} CoCl \\ H5 \\ H4 \end{matrix}\right\}$ Az — bleu violet. Base roséocobaltique

[illegible]

[illegible]

2/ $\begin{matrix} ClMn \\ ClNi \end{matrix}$ + $\begin{matrix} AmO \\ ClA \end{matrix}$ $\frac{\text{Fer. } MnO^2}{\text{Sol.}}$

3/ $\left.\begin{matrix} ClMn \\ ClNi \end{matrix}\right\}$ + CoCl CaO = $\frac{\text{Ni sol}}{\text{Co insol}}$

[illegible]

β/ $\begin{matrix} ZnCl \\ CoCl \end{matrix}$ + AmS = $\begin{matrix} ZnS \\ CoS \end{matrix}$ + ClH = $\frac{\text{Sol}}{\text{Insol.}}$

γ/ $\left.\begin{matrix} ZnCl \\ CoCl \end{matrix}\right\}$ + KO.HO = $\frac{\text{ZnO.KO sol.}}{\text{CoO. hydraté.}}$

et est précipitable ensuite de cette solution alcaline par un courant d'HS.

Fe^2Cl^3 } 1. Le sulfure ammonique ppte le cobalt à l'état de CoS. le Fe^2Cl^3 à
CoCl } l'état de Fe^2S^2 avec dépôt de soufre. Le ppté est ensuite filtré et lavé et ensuite traité par du HCl étendu au 1/10 ou de l'acide acétique concentré qui dissoudra le FeS mais pas trace de CoS.

2. Addition d'AmO et d'AmCl, précipitation du fer à l'état de Fe^2O^3, 3 HO; la liqueur filtrée est traitée par HS qui précipitera tout le Co à l'état de CoS.

Fe^2Cl^3 } 1. Précipitation par AmS, séparation des 2 sulfures en les
NiCl } traitant par HCl 1/10 qui dissoudra FeS et laissera NiS.

2. Précipitation du Fe^2Cl^3 par un mélange d'AmO + AmCl. NiCl reste dans la solution et est ppté après filtration par HS.

MnCl } 1. Après saturation de l'acide par l'acétate de soude, s'il acide
ZnCl } libre il y a, on traite la liqueur par HS qui ppte ZnS.
Le MnCl reste en dissolution.

2. On traite par KO.HO qui ppte ZnO.HO soluble dans un excès de réactif et MnO.HO insoluble dans cet excès, devenant facilement Mn^2O^3 au contact de l'air. La liqueur filtrée est ensuite traitée par HS qui ppte ZnS.

MnCl } On ppte par AmS qui ppte MnS et CoS; après lavage le mélange
CoCl } des 2 sulfures est repris par de HCl étendu au 1/10 ou par de l'acide acétique concentré qui dissout MnS et ne dissout pas CoS.

On sépare de même un mélange de MnCl et de NiCl.

Quand on a un mélange de manganèse et de cobalt dans une dissolution la réaction au chalumeau ne sera pas suffisante pour reconnaître la

présence de ces 2 métaux, car si le cobalt donne une perle bleue, Mn en donnera une violette et ces 2 couleurs constitueront une perle de couleur intermédiaire où la part du Co et du Mn sera fort difficile à établir.

ZnCl } Après saturation de la liqueur au moyen de l'acétate de soude
CoCl } un courant d'HS en précipitera ZnS; le CoCl passera en dissolution à la filtration.

On opèrera de même la séparation du Zn et du Ni.

NiCl } Le meilleur procédé de séparation de ces métaux est le procédé
CoCl } Liebig. Quant au procédé qui consiste à traiter le mélange des 2 chlorures par de l'hypochlorite de chaux qui doit précipiter le cobalt de sa dissolution à l'état de $Co^2O^3.3HO$ et n'exercer aucune action sur le NiCl, cette séparation n'est rien moins que rigoureuse; les dissolutions de nickel, même étendues ne tardent pas à se troubler par addition de ClO,CaO et à laisser déposer du $Ni^2O^3.3HO$ absolument comme le cobalt.

Procédé Liebig.

Ce procédé un peu long à la vérité, consiste à traiter la solution des 2 sels par du KCy, il y aura d'abord précipitation des 2 cyanures CoCy et NiCy qui ne tardent pas à se redissoudre dans un excès de KCy avec formation de 2 cyanures doubles (KCy.NiCy) et KCy.CoCy). Par addition d'un excès de HCl, décomposition des 2 cyanures, dégag.t de HCy et précipitation à nouveau des 2 cyanures insolubles NiCy et CoCy.

Il en résulte après précipitation on fait bouillir ensemble et liqueur et précipité et que pendant l'ébullition on ajoute alternat.t et par petites portions

CoCl

+ AmO } Mn2O4 O3KO = CoO3AmO } + ClH = Cl / ClMn

Ni   Co Co   NiO / MnO2   (Filtrat)   As3 · Co2''' · H7 / Mn2 } Cl3

[illegible]

Donc $Cy^3Co^2 . 3CyK$ sol. si le liq. acide on a $NiO.HO$

$Cy^3Co^2 . 3CyNi \left\{ + ClH + KO = \right.$ $Cy^3Co^2 . 3CyK$

du HCl et de Hg ; le NiCy restera d'abord insoluble sous forme de nickelo-cyanure de potassium ~~soluble~~, tandis que le CoCy sous l'influence du CyH dégagé par l'action de HCl sur Hg, ne tardera pas à se transformer en $Co^2Cy^3.3KCy$ soluble.

Le cyanicobaltate une fois formé, le cyanure de nickel jusque là insol: va à son tour entrer en dissolution par le cyanicobaltate alcalin il va se dissoudre dans HCl avec dégagt de CyH et formation de NiCl soluble qui à son tour, en présence du cyanicobaltate alcalin va déterminer une double décomposition dont le résultat sera du KCl soluble et du cyanicobaltate de nickel insoluble.

$$Co^2Cy^6K^3 + Ni^3Cl^3 = Co^2Cy^6Ni^3 + 3(KCl)$$

Le cobalt et le nickel seront donc de cette façon l'un et l'autre totalement pptés. On recueille sur filtre et on lave pour enlever HCl, Hg et KCl produit de toutes les réactions, puis on fait bouillir le ppté avec KO,HO qui décompose le ppté avec formation de cyanicobaltate de potasse soluble et de NiO,HO insoluble. On filtre de nouveau et la solution ainsi pure de nickel est évaporée à sec puis calcinée pour décomposer le cyanicobaltate de potasse. Le cobalt reste comme résidu à l'état de CoO^2 qui repris par AzO^5HO donne du nitrate cobalteux en dissolution.

On redissout d'autre part le NiO,HO dans HCl et l'on obtient une solution verte de NiCl.

Fe^2Cl^3 / MnCl / ZnCl } 1. Saturer la liqueur si elle est acide par addition d'acétate de soude, puis courant d'HS qui ppte Zn à l'état de ZnS. La

liqueur renfermera du $MnCl$ et de $FeCl$.

2. Un mélange d'AmO et d'$AmCl$ ppitera $Fe^2O^3 3HO$ et zinc et manganèse passeront à la filtration.

3. Traité par $KO.HO$, le zinc devient $ZnO.HO$ soluble, ppitable par HS. le manganèse à l'état de $MnO.HO$, le fer à l'état de $Fe^2O^3 3HO$, ces ppités recueillis sur filtre et lavés seront ensuite traités par des réactifs convenables.

Fe^2Cl^3 / $MnCl$ / $CoCl$ } ppiter par AmS. Le mélange de sulfures insolubles sera traité après lavage par HCl au 1/10 qui dissoudra FeS et MnS et laissera CoS, produit insoluble.

On traitera de même un mélange de Fe^2Cl^3, $MnCl$ et $NiCl$ (NiS insoluble).

Fe^2Cl^3 / $ZnCl$ / $CoCl$ ou $NiCl$. } 1° $KO.HO$, formation en présence d'un excès de réactif de $ZnO.HO$ soluble et ppitable après filtration par HS; sur filtre restera un mélange d'hydrate ferrique et cobalteux ou nickeleux.

4. Traitement par $AmO + AmCl$, ppitation de $Fe^2O^3 3HO$ les autres métaux restent en dissolution à l'état de chlorures.

3 L'AmS donnera un ppté de CoS ou NiS insoluble dans HCl étendu, les sulfures de zinc étant au contraire solubles dans cet acide.

$MnCl$ / $NiCl$ ou $CoCl$ / $ZnCl$ } transformation à l'état de sulfures : MnS, ZnS solubles, NiS ou CoS insolubles dans HCl 1/10.

Fe^2Cl^3 / $ZnCl$ / $MnCl$ / $NiCl$ / $CoCl$ } Ici encore on transformera les chlorures solubles en sulfures insolubles en ppitant la solution par AmS. Ce dernier ppté préalablement lavé par HCl étendu, on dissoudra à l'état de chlorures ZnS, FeS et MnS. (dissolution que l'on doit répéter) NiS et CoS restent insolubles.

Fe_2Cl_3 [illegible] + Ā. [illegible] neutral. + HS = [illegible] / MnCl, [illegible] | [illegible] + AmS = [illegible] / MnCl [illegible]

Fe_2Cl_3 [illegible] + [illegible] = [illegible]

Fe_2Cl_3, MnCl, CoCl + AmS = FeS, MnS, CoS + HCl 1/10 [illegible] / Fe_2Cl_3 [illegible]

Fe_2Cl_3, MnCl, NiCl + AmS = FeS, MnS, NiS + HCl 1/10 = [illegible] / Fe_2Cl_3 [illegible]

Fe_2Cl_3, [illegible], MnCl, or CoCl + [illegible] = [illegible] / [illegible] + HS + [illegible] | [illegible] + AmS = [illegible]

Fe_2Cl_3, ZnCl, MnCl, or CoCl + AmS = FeS, ZnS, MnS, or CoS + HCl 1/10 = [illegible] / CoS or NiS [illegible]

[illegible] ZnCl, NiCl or CoCl + AmS = MnS, ZnS, NiS or CoS + HCl 1/10 = [illegible] / NiS or CoS

Fe_2Cl_3, ZnCl, MnCl, NiCl, CoCl + AmS = FeS, ZnS, MnS, NiS, CoS + HCl 1/10 [illegible] MnCl / NiS, CoS

En faisant des analyses chimiques, on arrive assez souvent à des dissolutions plus complexes renfermant outre des métaux du 4e groupe, encore des métaux du 3e groupe; il importe de savoir les séparer.

Voici les réactions sur lesquelles elle est basée.

1. Traiter une pareille dissolution après addition d'un grand excès de sel ammoniacal à acide organique, de tartrate p. ex. par du sulfure ammonique; tout ce qui est du 3e groupe restera en dissolution: alumine, glucine, chrome, urane; les métaux du 4e groupe au contraire sont préc. à l'état de sulfures insolubles.

2. La potasse caustique ajoutée en excès préc. pour les redissoudre après les hydrates d'alumine, de glucine, de chrome et de zinc et précipitera sans les redissoudre les hydrates ferrique, manganeux, cobalteux, nickeleux et l'uranate de potasse.

3. Un mélange d'AmCl et d'AmO préc. tous les sels à base ayant pour formule générale R^2O^3; alumine, glucine, chrome, urane, ferrique; restent dissous à l'état de sel double les oxydes de zinc, de manganèse, de cobalt et de nickel.

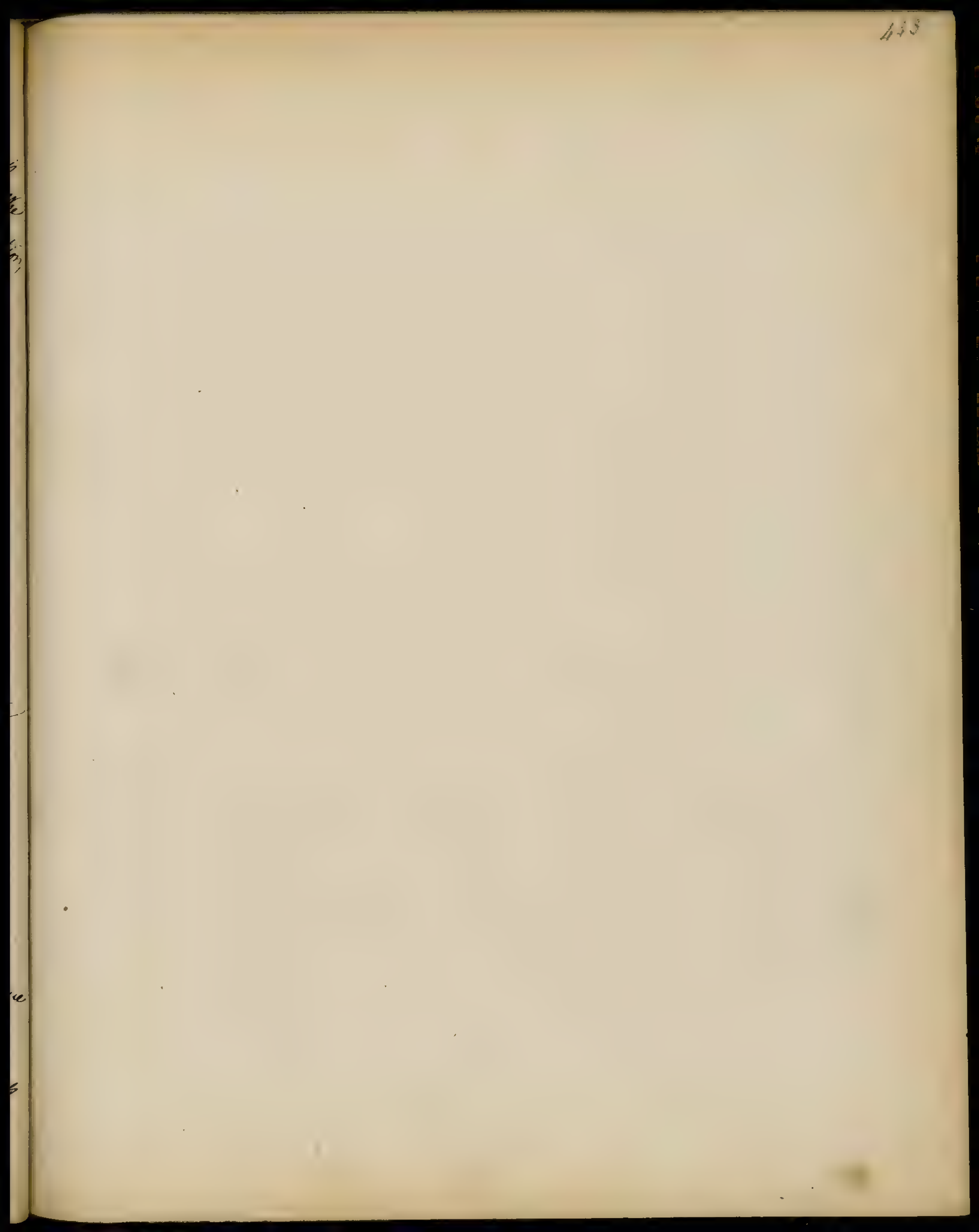
Supposons p. ex. une liqueur renfermant de l'alumine, du fer, du zinc et du manganèse à l'état de chlorures. On commencera par faire passer un courant de Cl qui transformera FeCl en Fe^2Cl^3; puis après ébullition prolongée pour chasser l'excès de Cl nous traiterons la dissolution par un mélange d'AmO et AmCl; seront préc. à l'état d'hydrates l'hydrate d'alumine et l'hydrate ferrique (a); le Zn et le Mn resteront en dissolution à l'état de chlorures (a'). Le préc. (a) recueilli sur filtre et lavé à l'eau distillée après lavage, préalablement à l'aide

d'une solution ammoniacale d'AmCl; et ensuite redissous par HCl;
cette solution (b) sera additionnée d'un grand excès de tartrate ammonique puis traitée par AmS. Tout le fer sera pptté à l'état de FeS que l'on jettera sur filtre et qu'on redissoudra dans HCl après lavage préalable, dessiccation et calcination; on aura ainsi une dissolution qui ne renfermera que du Fe^2Cl^3 qui fournira les caractères des dissolutions de sesquioxyde de fer.

L'alumine restera en dissolution à la faveur du T. Am. cette solution évaporée à siccité et calcinée pour chasser le sel ammonique, on reprend le résidu par HCl et la dissolution sera enfin pptée à l'état d'hydrate d'alumine par le S.Am.

D'autre part la solution (a) sera pptée par un courant d'HS. Le ppté jeté sur filtre et lavé sera redissous dans HCl, on traitera enfin la nouvelle dissolution par un grand excès de KO.HO. Le zinc passera à l'état de ZnO.KO soluble et dont la dissolution filtrée sera enfin pptée par HS. Le manganèse sera ppté par KO.HO à l'état de MnO.HO qui après filtration et lavage sera redissous dans HCl et fournira enfin les caractères d'une solution manganeuse.

Soit maintenant une dissolution renfermant tous les métaux des 3e et 4e groupes. Comment ferons-nous pour en opérer la séparation méthodique. La solution acidulée par HCl sera d'abord traitée par une dissolution d'AmCl + AmO; nous pptérons ainsi à l'état d'hydrates tous les chlorures ayant pour formule générale R^2Cl^3 (inutile de dire qu'un courant de Cl aura



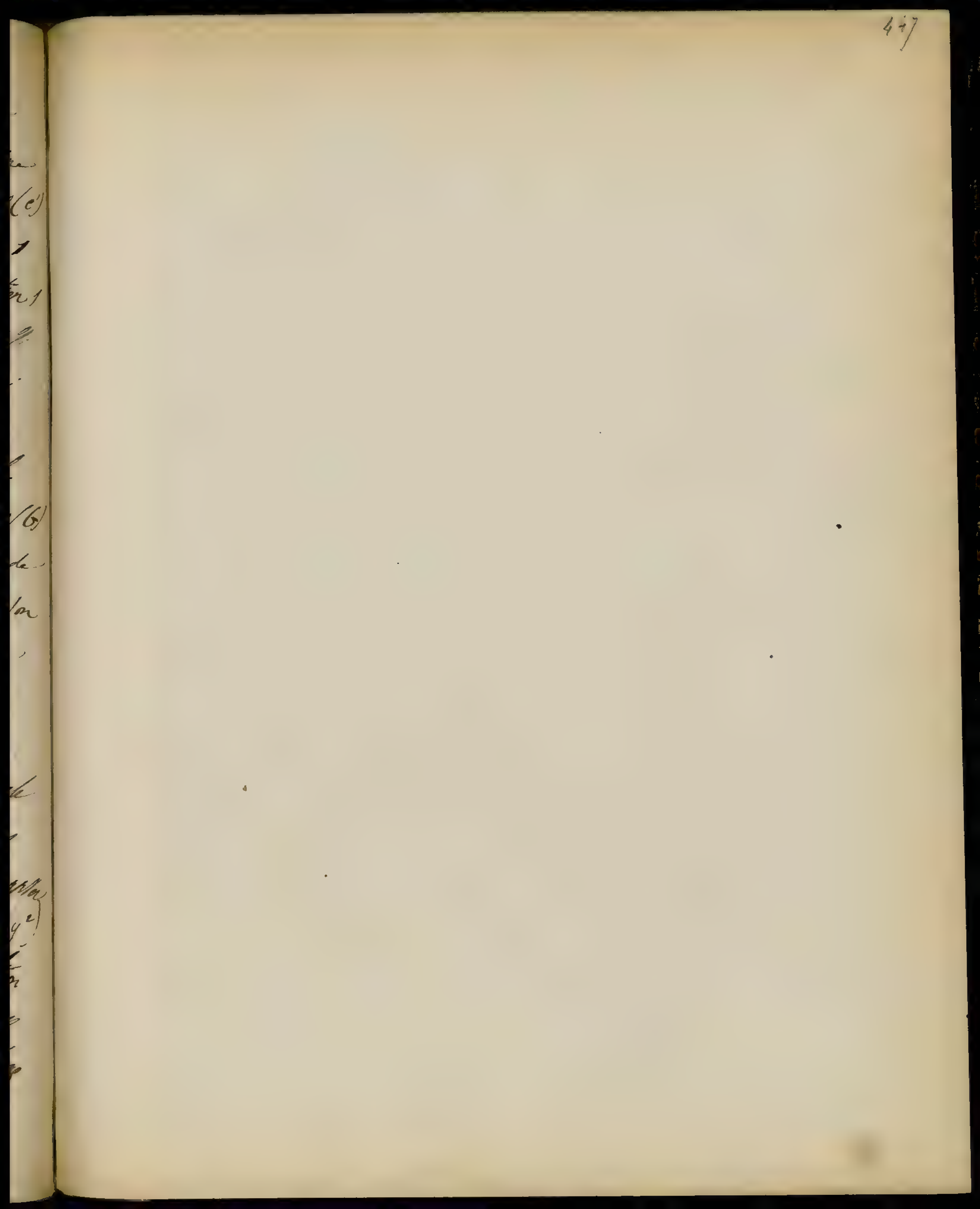
444

préalablt. transformé tel Fe en Fe^2Cl^3) nous aurons donc comme 1er ppté les hydrates d'alumine, de glucine, de chrome, d'urane et d'oxyde ferrique. Ce ppté 1. recueilli sur filtre est lavé soigneust. avec une solution d'AmCl ammoniacale (les produits de ce lavage sont ensuite ajoutés à la solution métallique filtrée 1.) puis à l'eau distillée, il sera ensuite dissous dans HCl; cette nouvelle solution (A) sera traitée par du AmS en présence d'un grand excès de tartrate ammonique, le fer du Fe^2Cl^3 sera seul ppté à l'état de Fe^2S^2 avec dépôt de soufre, séparé par filtration, puis lavé (b). Quant à la solution filtrée B elle contiendra les chlorures d'alumine, de glucine, d'urane et de chrome, on évapore à siccité et on calcinera pour chasser AmS et tartrate ammonique. Le résidu de la calcination sera redissous en totalité dans HCl et la nouvelle solution renfermant les 4 métaux à l'état de chlorure sera traitée par KO.HO en excès qui formera des sels solubles $Al^2O^3.KO$, Gl^2O^3KO, $Cr^2O^3.KO$ et un sel insoluble Ur^2O^3KO que l'on séparera par filtration et qu'on lavera avec une dissolution étendue de KO.HO (c). Quant à la solution résultant de cette dernière filtration (C) elle sera évaporée à sec, puis fondue avec du nitre, Cr^2O^3KO deviendra CrO^3KO. L'alumine et la glucine restent à l'état de sels de potasse, le résidu de la calcination repris par l'eau donnera une liqueur qui traitée par AmCl fournira un ppté qui contiendra l'alumine et la glucine à l'état d'hydrates (d). La liqueur filtrée renfermera le chrome à l'état de chromate, un courant de SO^2 le réduira en alun de chrome dont la solution sera verte D.) Enfin le ppté (d) séché et calciné pour chasser l'excès d'AmCl au mieux lavé avec soin à l'eau distillée sera redissous dans KO.HO et la solution soumise à l'ébullition; $Al^2O^3.KO$ ...

aucune altération, $Gl^2O^3.HO$ sera décomposé et laissera précipiter toute la glucine à l'état de $Gl^2O^3.3HO$. (e) La liqueur filtrée bouillante renferme toute l'alumine à l'état de $K^2O^3.Al^2O^3.HO$, on l'en précipite enfin à l'aide d'AmCl à l'état d'$Al^2O^3.3HO$ (e')

Enfin traitons la solution primitive par AmCl nous avons obtenu une solution, q renfermant ZnCl. MnCl. NiCl. CoCl après séparation du précipité. Cette solution, q je la traiterai par AmS qui précipitera les 4 métaux comme sulfures, le précipité recueilli sur filtre, puis lavé et séché sera repris par une solution d'HCl pure au $1/10^e$ qui redissoudra ZnS et MnS (F) et laissera NiS et CoS (f). Nouvelle filtration lavage du précipité à l'eau distillée. La solution filtrée (F') renfermera ZnCl + MnCl; nous la traiterons par un excès de KO.HO qui dissoudra le zinc à l'état de ZnO.KO (G) et précipitera Mn à l'état de MnO.HO sans le redissoudre, donc d'une part solution de ZnO.KO, de l'autre précipité blanc de MnO.HO passant rapidement au brun (g) on recueille le précipité sur filtre et la liqueur qui passe traitée par HS donnera un dépôt blanc de ZnS. (h')

Occupons encore notre précipité (f) de NiS et CoS, comme ces 2 sulfures se dissolvent avec peine même dans HCl concentré, nous les dissoudrons dans de l'eau régale à l'état de chlorures. Ayant ainsi obtenu une solution peu acide, nous la traiterons suivant le procédé de Liebig par du KCy d'abord, puis par HCl pour précipiter à nouveau les cyanures doubles solubles qui s'étaient formés $\left.\begin{matrix}Ni\\K\end{matrix}\right\}Cy^2$ $\left.\begin{matrix}Co\\K\end{matrix}\right\}Cy^2$ ensuite le précipité ainsi obtenu de NiCy et de CoCy étant soumis à l'ébullition en présence de la solution dans laquelle il s'est déposé, nous y ajouterons alternat^t et par petites portions du KCy et de HCl, de manière à transformer CoCy en Co^2Cy^3 lequel réagissant ensuite sur NiCy forme ensuite du cobaltocyanure de nickel insoluble: $Co^2Cy^3.3NiCy$.



Ce ppté recueilli sur filtre, lavé et séché, sera ensuite soumis à l'action de NO_5HO sous l'influence de l'ébullition: ppté du nickel à l'état de $NiO.HO$ (h) formation de $Co Cy^3.3HCy$ qui, évaporé et calciné donnera du CoC^2 carbure de cobalt insoluble dans l'eau. En lavant donc à l'eau bouillante le résidu de cette calcination il restera du CoC^2 qui traité par NO_5HO donnera une solution violette ou bleue de nitrate de cobalt. (l).

Le fer a donc été éliminé à l'état de FeS (b) redissout dans SO^4H nous aurons une dissolution de sel ferreux dont nous connaissons les caractères.

L'Urane à l'état d'Uranate de potasse (c) ppté qui repris par HCl nous donnera du chlorure uraneux en solution dans laquelle le métal sera facile à déceler.

Le Chrôme à l'état de Cr^2O^3HO (d) sera pourra ou bien réduire à l'état de Cr^2O^3 par un courant de SO^2 ou bien transformer en acide hypochrômique bleu, en l'oxydant par l'eau oxygénée.

La Glucine (e) et l'Alumine (f) ont été séparés à l'état d'hydrates qui redissous dans HCl p. ex. nous donneront des dissolutions d'alumine ou de glucine qu'on déterminera par leurs réactifs spécifiques.

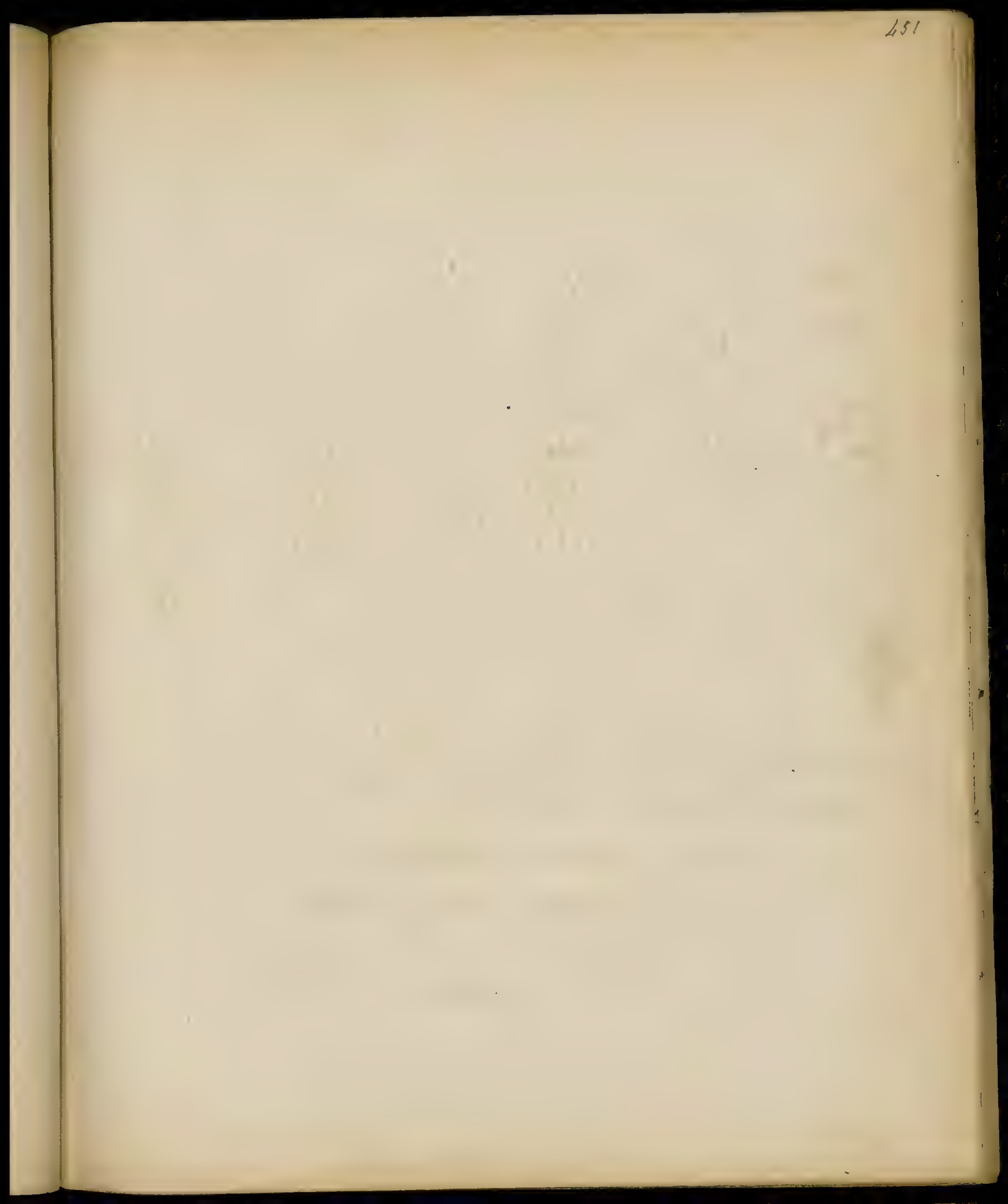
Le Zinc devenu ZnS (h) nous fournira de même par action de HCl une dissolution de ZnCl, facile à caractériser.

Le Manganèse (g) que nous avons séparé à l'état d'hydrate sera de même redissous dans un acide et fournira les caractères des sels manganeux.

Le Cobalt (l) devenu carbure CoC^2 a été redissous dans NO_5HO et nous a fourni un nitrate cobalteux dont la solution filtrée présentera

les belles réactions des sels de cobalt.

Enfin le Nickel (K) que $KO.HO$ a servi à séparer du cyanocobaltate insoluble à l'état de $NiO.HO$ se redissoudra sans difficulté dans HCl et nous fournira une solution verte de $NiCl$ dont la couleur est au moins aussi caractéristique que les réactions.



$PbO + C = Pb$

$PbO.CO^2 + C = Pb.$

1) $\left.\begin{matrix} PbS \\ AgS \\ CuS \end{matrix}\right\} + fe_{1000°} = \dfrac{S\,fe}{\begin{matrix} \text{~~PbS~~} \\ PbS \\ CuS \\ AgS \end{matrix}}$ $\} + fe$ à nouv. $1000°$ S diminuant $\dfrac{feS}{\begin{matrix} PbS \\ CuS \\ AgS \end{matrix}}$ $\} + fe$ $\dfrac{feS}{\begin{matrix} PbS \\ CuS \end{matrix}}$ $\begin{matrix} Ag \\ Pb \end{matrix}$

Sfe
PbS CuS
Ag Pb

S'il y a SiO^3 même chose.

2/ On grille le S Pb $= PbO + PbOSO^3$.

$PbS + O^n = SO^2 + SO^3PbO + PbO$

et à $1000°$ $PbS + 2PbO = 3Pb + SO^2$

et $PbS + SO^3PbO = 2Pb + 2SO^2$

---

et en ajoutant. $5Pb + 3SO^2$

Plomb.

5e Groupe (Pb, Ag, Hg, Hg², Cu, Bi, Cd).

Pptés par HS, insol. dans AmS.

On trouve dans le commerce la litharge ou oxyde de plomb, le minium ou plombate d'oxyde de plomb ou CO^2PbO, enfin le plomb métallique.

Métallurgie.

Les matières qui servent à l'extraction du Pb. sont rarement le CO^2PbO natif, plus souvent le sulfure de plomb ou galène. C'est un minerai lourd, d'un noir brillant, quelquef. grisâtre, cristallisé le plus souvent en cubes enchassés dans une gangue tantôt siliceuse, tantôt calcaire en même temps que siliceuse et présentant des taches jaunes constituées par des sulfures de fer ou de cuivre. Le carbonate se traite facilt. par le charbon, dégagt. de CO, résidu de Pb. métallique. Quant à la galène on peut la traiter 1°. Par la méthode dite de Précipitation. Le minerai débarrassé de sa gangue est calciné dans un fourneau à réverbère avec de la fonte de fer en grenaille et des scories provenant d'opérations précédentes. Le fer déplace le Pb du sulfure en formant du FeS, du Pb qui reste dans la partie inférieure de la masse. La silice de la gangue de la galène passe à l'état de silicate de fer qui constitue la scorie.

Quant au Pb qui se dépose ainsi, il est toujours plus ou moins mélangé d'autres métaux, de plus la réduction de la galène n'est pas terminée par une 1ère opération. Prenons en effet un minerai renfermant 70 de PbS, 5 de CuS, 5 d'AgS. 20 de silice, à la suite d'un 1er traitement par le fer, nous

aurons (a) une scorie composée de FeS et de $FeO.SiO^3$ et qui surnage ;
b) au fond une certaine proportion de Pb et d'Ag réduits, soient 40 de Pb et 2 d'Ag ; puis, entre le métal et la scorie ce qu'on appelle la 1ère matte plombeuse constituée par la totalité du CuS (sur lequel Fe s'est resté sans action) et par la portion de PbS et d'AgS non déplacé par Fe ; soit 30 de PbS et 8 d'AgS.
Cette 1ère matte est traitée par une nouvelle quantité de fer, formation d'une 2e matte renfermant p. ex 10 de PbS, 1 d'AgS et toujours 5 de CuS.
Par des calcinations successives et des traitements répétés, les sulfures de Pb et d'Ag sont peu à peu attaqués et au bout de 4 ou 5 opérations, l'Ag de AgS aura fini par entrer tout entier dans le Pb ; la dernière matte que l'on obtiendra ainsi sera un mélange de CuS avec une proportion plus ou moins forte de PbS et pourra être utilisée comme minerai de cuivre ; quant au culot métallique provenant de la réunion des produits de ces diverses calcinations, c'est un plomb plus ou moins riche en Ag que l'on soumet ensuite à la coupellation qui a pour but de séparer du Pb et de l'Ag.

2. Méthode dite par réaction. Le minerai plombeux subit d'abord un grillage lent et à une temp. modérée ; de cette façon une partie du Pb devient PbO. Le S lui-même du PbS passe en partie à l'état de SO^2 qui réagissant encore davantage en présence du PbO, devient $PbO.SO^3$; enfin une partie du PbS reste inaltérée ; après grillage nous aurons donc un mélange en proportions plus ou moins définies de PbS, de $PbO.SO^3$ et de PbO. Si nous faisons fondre ce mélange, nous déterminerons entre les corps les réactions suivantes.

Oxyde Puce $= PbO^2$,

1/ Par voie humide. Si on $\bar{A}$ et NO^5 de $PbO + KO.HO$ en solution, si on y ajoute Cy rouge = cyanure jaune $+ PbO^2$

$$Cy^6 fe^2 K^3 + KO.PbO = 2 Cy^3 fe K^2 + PbO^2$$
jaune

2/ Minium $+ NO^5 = PbO + PbO^2 \downarrow$

3/ $\bar{A}.PbO$ ou $NO^5.PbO + CaO.ClO$ (en ex.) $= PbO^2$ brun $\downarrow$

4/ Voie sèche Minium $+ KO.ClO^5 = PbO^2 \downarrow$

Chlorures

$Pb + Cl$

$\bar{A}$ ou $NO^5.PbO + HCl = PbCl$ qui forme des sels basiques qui se combinent à PbO ~~à froid~~
$= PbCl.3PbO$

On a aussi Minium $+ KO.HO + PbCl = PbCl + 7PbO$

Avec I = PbI se combine à des KI = se combinent et AmI)

A — S = ppté noir insol. dans A et S

$PbS + 2\,PbO = 3\,Pb + SO^2$. $PbS + SO^3PbO = 2\,Pb + 2\,SO^2$ et dont le résultat sera la séparation d'une portion plus ou moins grande de Pb à l'état de fusion.
Mais à ce moment donné la masse devient trop liquide au point de rendre le mélange impossible, on l'empâte alors avec de la chaux ou avec du charbon (opération du ressuage). Dans le cas du charbon on a $PbO + C = CO + Pb$.
Quant à la chaux elle agit sur PbS avec formation de CaS et par suite de $CaO.CO^2$ et mise en liberté de PbO sur lequel le charbon réagit ultért. $PbS + CaO = CaS + PbO$.
Le procédé des réactions n'est avantageux que pour les galènes ne renfermant pas de silice, car pendant la fusion SiO^3 dissoudrait une quantité proportionnelle de PbO en formant du $PbO.SiO^3$ sur lequel PbS n'aurait pas de prise.
Les sels de plomb sont presque toujours incolores, à moins que leurs acides ne soient colorés.

Réactions. Les sels solubles de plomb donnent avec :
L'hydrogène sulfuré : ppté noir, recouvert d'une espèce de lame miroitante soluble dans NO^5HO à chaud avec formation de NO^5PbO. D'ailleurs cette action dissolvante du NO^5HO est aussi souvent accompagnée d'une action oxydante plus ou moins prononcée qui détermine la formation d'une certaine quantité de SO^4H aux dépens du S de PbS et par suite un dépôt plus ou moins abondant de $PbO.SO^3$.   PbS est de plus insoluble dans AmS.
Acide sulfurique et sulfates solubles. Ppté de $PbO.SO^3$ insol. dans NO^5HO
$CO^2.NaO$. Ppté de $PbO.CO^2$ insoluble dans un excès de réactif.
$CO^2.HO$. Même réaction, mais si le réactif renferme du $HO.HO$, il peut arriver que le ppté se redissolve dans un excès de réactif.

Bicarbonates. ppté insoluble dans un excès de réactif soluble dans $KO.HO$.

CO^2Amo. ppté insoluble dans excès.

Amo. ppté de $PbO.HO$ insoluble dans un excès.

$KO.HO$ ppté de $PbO.HO$ soluble dans un excès.

KI ppté jaune de PbI soluble dans un excès de KI en donnant une solution colorée, soluble égal.t dans $KO.HO$ (solution incolore), soluble enfin dans l'eau bouillante et cristallisant en paillettes par refroidissement.

Acide oxalique ou oxalate d'ammoniaque. Ppté blanc d'oxalate de plomb insoluble dans un excès.

Chromates neutres Ppté jaune de chrome (CrO^3PbO)

" acides ppté d'un jaune un peu différent.

Ces 2 pptés sont solubles dans $KO.HO$ et dans les acides.

Cyanure jaune. Ppté blanc.

" rouge Pas de ppté, mais la liqueur ne tarde pas à laisser déposer des cristaux incolores de $Fe^2Cy^6Pb^3$.

KCy. Ppté blanc de PbCy, insoluble dans un excès, soluble dans $KO.HO$.

Lame de zinc. Dépôt de plomb. (Arbre de Saturne).

Chauffés au chalumeau en présence du charbon et dans la flamme de réduction les sels de plomb sont réduits à l'état de plomb métallique.

N.B. Le $PbO.SO^3$ bien qu'insoluble dans l'eau est égal.t décomposable par le zinc en présence d'une liqueur acide. Il y a en effet dans ce cas production d'hyg.ne H qui attaque lentement le $PbO.SO^3$ en donnant du $ZnO.SO^3$.

Les Sulfates alcalins = pptés (KO-SO^3)

SO^3 = id.

Ag mit Chlorum, Br. Jod.
Ag mit S

est Pb réduit à l'état métallique. D'un autre côté il est bon de faire observer que le $PbO.SO^3$ est soluble dans l'AzH^4O, qu'il se dissout même en présence de sels ammoniacaux, à acide organique et notamment du tartrate ammonique.
Les sels de plomb sont aussi pptés par HCl en formant PbCl soluble dans un excès de HCl. La solution de PbCl dans HCl additionnée par après de HS donne des ppts qui peuvent varier du jaune au noir, en passant par le rouge et le brun suivant les proportions d'HS, à un moment donné le ppté prend même une couleur rouge intense qui pourrait le faire prendre pour du sulfure d'antimoine.
Le ppté que donnent les sels de plomb avec HCl ou NaCl est insoluble dans l'ammoniaque, soit lorsque AmO intervienne, mais AmO n'intervient que pour décomposer PbCl, formant du AmCl soluble et du PbO.HO, moins soluble encore que PbCl. Ce caractère distingue les sels de Pb des sels d'argent (AgCl est soluble dans AmO) et des sels mercureux (Hg^2Cl noircit sous l'influence de AmO.

Argent.

L'argent se trouve dans la nature à l'état d'Ag métallique, d'AgS, d'AgCl, seul ou mêlé à d'autres sulfures. (PbS. Sb^2S^3. AsS^3)
On trouve qqfois de l'argent natif enchassé dans du $BaO.SO^3$
Deux procédés principaux sont mis en usage pour l'extraction de l'Ag.
1° la Méthode dite Américaine.
Le minerai renfermant Ag soit à l'état natif, soit à l'état d'AgBr, d'Ag

ou d'AgI, très peu d'AgS est calciné (fig.) pour transformer AgS en AgO.SO³ ou en AgCl. Le produit de cette calcination est ensuite mélangé avec NaCl qui réagit sur AgCl et le dissout, qui décompose AgI et AgBr en formant NaI et NaBr (qui passent dans la gangue) et du AgCl soluble dans NaCl. L'AgO et le sulfate d'argent seront de même transformés par NaCl en AgCl. Après cette action de NaCl il peut rester dans le minerai du Ag et du AgS n'ayant pas subi la transformation en AgCl. On mélange ensuite le tout à du *magistral*, soit du SO^3CuO pur, soit le résidu du grillage à l'air libre des pyrites cuivreuses contenant toujours une certaine proportion de Fe.

a. α. double décomposition entre SO^3CuO et NaCl. $SO^3CuO + NaCl = CuCl + SO^3NaO$.

β. action du CuCl sur l'argent natif contenu dans le minerai

$$Cu^2Cl^2 + AgCl = AgCl + Cu^2Cl.$$

γ. $CuCl + AgS = AgCl + CuS$. Et Ag et AgS se trouveront donc ainsi transformés tous deux en AgCl qui entrera en dissolution en faveur de l'excès de NaCl.

b. Les réactions seront un peu différentes si au lieu de SO^3CuO nous prenons les produits du grillage des pyrites cuivreuses, contenant du du SO^3CuO mélangé à du SO^3FeO.

α. D'abord SO^3FeO va réduire $CuO.SO^3$, le transformer en $Cu^2O.SO^3$ en devenant lui-même $3SO^3.Fe^2O^3$. Ensuite β) SO^3Cu^2O en présence de NaCl va donner du chlorure cuivreux Cu^2Cl: $Cu^2O.SO^3 + NaCl = Cu^2Cl + NaO.SO^3$

γ. Cu^2Cl réagit sur AgS en donnant AgCl et Cu^2S.

1/ Amalgamation

2/ $\left.\begin{array}{l} I\,Ag \\ Br\,Ag \\ S\,Ag \\ Cl\,Ag \\ Hg \end{array}\right\} + NaCl = \dfrac{\begin{array}{c} AgCl \\ AgCl \end{array}}{}$

$\left.\begin{array}{l} S\,Ag \\ AgCl \\ Ag \end{array}\right\} + CuCl = \boxed{\begin{array}{l} AgCl \\ AgCl \\ AgCl \end{array}} + \begin{array}{l} Cu^2S \\ Cu^2Cl \\ CuS \end{array}$

magistral

ou bien $SO^2CuO + SO^3fe^2O^3 + Cl\,Na$

$= \begin{array}{l} Cl\,Cu \\ Cl\,fe \end{array} \quad \begin{array}{l} Cl\,Na \\ SO^3NaO \end{array}$

3/ $Cl\,Cu - \left.\begin{array}{l} Ag \\ Hg\,S \end{array}\right\}$ ~~Cl~~ $AgCl$

4/ $\left.\begin{array}{l} Hg \\ Hg\,Ag \end{array}\right\} \begin{array}{l} Cl\,Ag \\ Hg^2Cl + Ag + Hg \end{array}$

5/ ——— . $Ag + Hg$.

On retire Hg & Hg^2Cl

$Hg^2Cl + NO^4O.HO = 2\,Cl\,Hg$
NO^4

$Cl\,Hg + CaS = HgS + Cl\,Ca$ $\quad Cl\,H\,NaO$

$HgS = SO^2 + Hg$

$+\overset{\infty}{O}$

II) $\left.\begin{matrix} SAg \\ SFe \\ SCu \\ SPb \end{matrix}\right\} \left\{\begin{matrix} SO^3.AgO \\ SO^3.Fe^2O^3 \\ SO^3\,CuO \\ SO^3\,PbO \end{matrix}\right\} + 1000° = \left.\begin{matrix} AgO \\ Fe^2O^3 \\ CuO \\ PbO \end{matrix}\right\} + NaCl = \left.\begin{matrix} AgCl \\ Fe^2Cl^3 \\ CuCl \\ PbCl \end{matrix}\right\} + Fe$ métall.

$= \left.\begin{matrix} Ag \\ Cu \\ Pb \end{matrix}\right\} + Hg$ et si on chauffe $= \dfrac{CuO \;\; PbO}{Ag \downarrow}$

$\overline{FeCl}$

Fe.

c. si le magistral que l'on emploie est acide: 2. le SO^3HO libre décompose AgS en dégage HS et forme de $AgO.SO^3$ lequel réagissant ensuite 3 sur $NaCl$ donnera $NaO.SO^3$ et $AgCl$.

Quoiqu'il en soit le produit de ces réactions est traité par du mercure, l'amalgame formé est séparé, filtré puis distillé. Le résidu de cette distillation n'est pas de l'argent pur, il renferme toujours du Pb et du Cu.

2 Méthode saxonne.

Les minerais destinés au traitement saxon contiennent la majeure partie de leur Ag à l'état d'AgS, ils doivent contenir aussi 20 à 30% de pyrite cuivreuse, si la pyrite de fer manque, on l'ajoute.

Le grillage dure 5 à 6 heures et a lieu dans des fours à réverbère, sur du minerai additionné de 10% de $NaCl$, sous l'influence de la chaleur et de l'air, les sulfures métalliques et notamment FeS se changent d'abord en sulfates, plus tard ils se décomposent et dégagent SO^2 et SO^3, ce dernier réagit sur $NaCl$, forme du SO^3NaO et du HCl qui attaque et transforme en chlorures l'argent et les oxydes métalliques (sans ce dégagt de SO^3 provenant de la pyrite de fer, la chloruration aurait été beaucoup plus lente à se produire)

Le minerai grillé et pulvérisé est introduit dans des tonneaux rotatifs avec le 1/3 de son poids d'eau et le 1/10 de fer laminé, on fait tourner pendant 2 heures, puis on ajoute une quantité de mercure égale à 1/2 du poids du minerai; au bout de 20 à 22 heures de rotation, l'amalgamation est complète.

Le tournage sans Hg a pour but de réduire Fe^2Cl^3 à l'état de $FeCl$ (car il est évident que dans un milieu chlorurant le fer se trouvait à l'état naturellement

dans le minerai, soit qu'il y ait été ajouté comme magistral, aura passé à l'état de $FeCl^3$, le sel marin agissant comme réducteur; sans cette précaution la réduction du $FeCl^3$ en $FeCl$ se ferait plus tard aux dépens du Hg. Bien plus, le sel intervient même dans l'acte ultérieur de l'amalgamation qu'il facilite beaucoup en réduisant AgCl, sans lui AgCl serait réduit par Hg d'une manière incomplète et avec beaucoup de lenteur. On fait sortir l'amalgame des tonneaux on le filtre à travers des sacs de coutil et on le distille. Sans l'emploi du sel, une quantité considérable de Hg serait donc employée en pure perte à réduire cet $FeCl^3$ en formant du calomel. $Hg^2 + Fe^2Cl^3 = 2FeCl + Hg^2Cl$. Le résidu de la distillation de l'amalgame n'est pas de l'argent pur, il renferme encore du Pb, du Cu, on le débarrasse de ces métaux étrangers par la Coupellation. Ce procédé est fondé sur la propriété que possèdent Pb et Cu de s'oxyder à une temp. à laquelle Ag n'éprouve aucune modification de la part de l'O. De plus les oxydes infusibles à la temp. de la coupelle, PbO au contraire étant très fusible, CuO est entraîné par PbO et l'un et l'autre vont se loger dans les parois de la coupelle et finissent par laisser un bouton métallique représentant de l'Ag. métallique à un degré de pureté déjà assez convenable.
Le procédé de la coupellation peut même servir à déterminer approximativement la richesse d'un alliage d'argent.

Des Sels d'Argent.

Qui dit sel d'argent en dissolution veut ord. parler de la dissolution du nitrate d'argent.   Ses Caractères.
HCl et chlorures alcalins: Tout l'Ag est pptté à l'état d'AgCl.

1) Il y AgO par KO. HO

2) Si à AgCl j'ajoute 1 réduct. SnCl = ppté brun noir
c'est le pourpre d'Argent

$$\left.\begin{array}{l} SnO + AgO\,NO^3 \\ \quad\quad AgO\,NO^5 \end{array}\right\} = Ag^2O.SnO + 3\,SnO^2$$

$$\begin{array}{l} SO^3\,FeO + NO^5\,AgO = Ag \text{ métallique (H. Rose)} \\ SO^3\,FeO \end{array}$$

D'après Rose on a $\begin{array}{l} SO^3\,FeO \\ SO^3\,FeO \end{array} + \begin{array}{l} NO^5\,AgO \\ NO^5\,AgO \end{array} = Ag^2O + Fe^2O^3$

3/ <u>Suroxyde d'Argent</u> à la pile.

<u>Nitrate d'Argent</u> est fraudé par Nitrate d'KO
cristaux rayonnés disp. alors.

AgCl = Sol. dans AmO, sol. dans hyposulfite de NaO
donc 1 sel double

$$\left.\begin{array}{l} S^2O^2\,NaO \\ AgCl \end{array}\right\} = \begin{array}{l} S^2O^2.AgO. \\ NaCl \end{array}\Big\{ \text{il s'altère et donne } SO^2 + AgS$$

$$S^2O^2AgO = SO^3 + S^2O^2.AgS$$

Il faud aux difficultés

Pr. avoir Ag. = 1) On prend $\left.\begin{array}{l} 10p.\ AgCl \\ 2p\ CaO. \end{array}\right\}$ Gay Lussac; $\begin{array}{l} 10p.\ AgCl \\ 2p.\ CaO.CO^2 \\ 1p\ C \end{array}$ Peligot

$$\left(\begin{array}{l} ClAg \\ CaO \end{array}\right) \rightarrow \Big\} \leftarrow \begin{array}{l} ClAg \\ CO^2.CaO \end{array}$$

Noter prendre Boron ou Polophane

Par voie humide 1/ Cl Ag + Zn = AgCl + H
+ HCl
ou SO^3

Agll

Zn

2/ Cl Ag + pile

KCl

3/ Ag Cl + KO. HO + glucose = AgO et glucose réduit
1 3 4

(Levol)

4/ AgCl + NaO. CO² + glucose (Boettger)

5/ AgCl + KO. HO = AgO chauffé à haute temp.

Iodure d'argent $NO^5 AgO + KI = AgI$ insol. dans IK
insol. dans Am O
sol. dans $S^2O^2 NaO$

Donne aussi 1 AgS

L'AmO + AgO dans créent partie.

$Az\left\{\begin{matrix}Ag\\H\\H\end{matrix}\right\} + HO$ ... on a + souvent AmO
+ $NO^5 AgO$ alors on a $AzH^3 AgO$

et AmO le rend noir et on a argent fulminant

$Az\left\{\begin{matrix}Ag\\H^4\\Ag^2\end{matrix}\right\}O. + NO^5$ pour la tenir en solut.

$Az\left\{\begin{matrix}H\\Am\\Am\\Ag\end{matrix}\right\}O + NO^5$

... on a

soluble dans un grand excès de chlorure alcalin, soluble dans AmO.

HS. ppté noir d'AgS, moins foncé que ne l'est PbS, insoluble dans AmO.

Carbonates et bicarbonates alcalins. Ppitent Ag à l'état d'$AgO.CO^2$ blanc, insoluble dans un excès de réactif, soluble dans AmO.

CO^2AmO. dépôt soluble dans un excès de réactif.

Acide oxalique et oxalates. Ppté blanc.

KI ppté jaune pâle; insol. dans un excès de réactif, dans HO.HO, dans AmO mais blanchissant par contact prolongé avec AmO.

CrO^3HO et $2CrO^3HO.HO$ ppté rouge brique, insoluble dans un excès de ppitant, soluble dans l'ammoniaque.

Phosphate sodique. Ppté jaune clair de triphosphate d'argent soluble en totalité dans AmO; suivant la nature du phosphate que l'on emploie à cette ppitation, il se présente différentes particularités données ci-contre.

1. $PO^5 2NaO.HO + 3(NO^5AgO) = PO^5 3AgO + 2(NaO.NO^5) + NO^5HO$ liq. acide.

2. $PO^5 NaO\ 2HO + 3(NO^5AgO) = PO^5 3AgO + NaONO^5 + 2NO^5HO$ liq. fort acide

3. $PO^5 3NaO + 3(NO^5AgO) = PO^5 3AgO + 3(NaO.NO^5)$ liq. neutre

4. $PO^5 2NaO + 2(NO^5AgO) = PO^5 2AgO + 2(NaONO^5)$ pyrophosphate d'argent.

5. $PO^5 NaOHO + 2(NO^5AgO) = PO^5 2AgO + NO^5NaO + NO^5HO$.

La solution de NO^5AgO est facilement réductible. Ainsi le chlorure stanneux donne avec NO^5AgO un ppté d'AgCl qui se dissout en partie dans AmO, il reste un dépôt noir d'Ag métallique réduit par SnCl devenu $SnCl^2$.

De même le sulfate ferreux donne un ppté d'Ag métallique en passant lui-même à l'état de $Fe^2O^3.3SO^3$.

Cyanure jaune — ppté blanc — sol. dans 1 excès
" rouge — ppté rouge analogue à l'oxyde ferrique
" potassique — ppté d'HgO soluble dans un excès de potasse
formation de cyanure double argentico-potassique.

Mercure.

Le minerai le plus commun de Hg est HgS ou cinabre qui se trouve souvent mélangé de plus ou moins de mercure métallique natif.
La métallurgie du mercure à Almaden, id. se réduit à une simple calcination du minerai HgS qui se dissocie en S qui s'oxyde et devient SO^2 et en Hg qui distille et se condense dans des appareils ad hoc.
L'Oxyde mercurique HgO ppté rouge, peut s'obtenir par calcination du nitrate mercurique, en ayant soin de ne pas pousser trop loin l'action de la chaleur, qui peut décomposer HgO en Hg + O.
Le produit ainsi obtenu est insoluble dans $C^4H^4O^4$.
En ptant NO^5HgO par KO.HO on obtient un ppté jaune, qui, suivant les uns serait isomère avec le ppté rouge et suivant les autres un hydrate de HgO; ce ppté est soluble dans l'acide acétique. D'ailleurs ce NO^5HgO ne cristallise pas, il donne par évaporation une solution limpide qui, amenée à consistance sirupeuse, laisse déposer au bout de quelque temps des cristaux blancs de $NO^5HgO, HgO.HO$ en forme de tables rhomboïdales, les eaux-mères de cette 1re cristallisation soumises à une ébullition prolongée, donnent des cristaux jaunes de

$NO^5 AgO + \begin{matrix} AzH^2 \,/\, H \\ AzH^3 \end{matrix} = Az \left.\begin{matrix} H^2 \\ Am \\ Ag \end{matrix}\right\} O \Big\} + NO^5$

$NO^5 AgO + \begin{matrix} AzH \,/\, H \,/\, H \\ AzH^3 \\ AzH^3 \end{matrix} \quad Az \left.\begin{matrix} H \\ Am \\ Am \\ Ag \end{matrix}\right\} O$

ajoutez $2\, NO^5 . AgO + 5\, AzH^3 = Az^2 \left.\begin{matrix} H^3 \\ Ag^2 \\ Am^3 \end{matrix}\right\} O^2 . NO^5_2$

$HgCl$ avec $CaS = HgS$ séparera Hg ↓

$NO^5\,HgO$ = liq. sirupeuse et les cristaux sont $2HgO \cdot NO^5$ donc basique

Le jaune = $NO^5\,3HgO$

et en types $\left.\begin{matrix}H^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^4$ $\left|\left.\begin{matrix}H^4\\H^4\end{matrix}\right\}O^8 - \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O^2\right|$ et $\left|\left.\begin{matrix}H^6\\H^6\end{matrix}\right\}O^{12} - \left.\begin{matrix}H^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^4\right|$

$\left.\begin{matrix}2Hg''\\(NO^4)^2\end{matrix}\right\}O^4$ $\left.\begin{matrix}2(Hg'')\\(NO^4)^2\end{matrix}\right\}O^6$ $\left.\begin{matrix}(Hg'')^3\\(NO^4)^2\end{matrix}\right\}O^8$

Le Sulfate de Mercure basique se forme $\left|\left.\begin{matrix}H^6\\H^6\end{matrix}\right\}O^{12} - \left.\begin{matrix}H^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^4\right|$

$SO^3\,HgO$
$SO^3\,HgO$ = $SO^3\,3HgO$ jaune
$SO^3\,HgO$

$\left.\begin{matrix}S^2O^4\\(Hg'')^3\end{matrix}\right\}O^8$

Le Chlorure se prépare avec le Sulfate + NaCl = Sublimé ; et pr. l'avoir pur on ajoute MnO^2 car on a $Hg^2O \cdot SO^3$

($Hg^2O \cdot SO^3$ (mercureux) et O dans le mercurique)

Donne des sels doubles avec $2\,CrO^3KO$, avec de + ClK qui sert dans les photogr.

~~le dernier se forme~~

HgI = KI + Hg = Jaune et rouge.

$NO^5.3HgO$ quelque soit la durée de l'ébullition.

Quand on traite Hg par SO^3HgO on obtient un dégagᵗ. de SO^2, avec formation de SO^3HgO mais le plus souvent SO^3HgO est accompagné de proportions plus ou moins considérables de sulfate mercureux; pour prévenir la formation de ce dernier on ajoute des proportions convenables de MnO^2 qui en traitant d'ébullition dans SO^4H en dégageant de l'O. en présence duquel $Hg^2O.SO^3$ ne pourra pas exister; quant aux petites quantités de $MnO.SO^3$ dont on provoque ainsi la formation, elles ne gênent pas dans la seule application du sulfate mercurique c'est la formation du sublimé HgCl.

En effet pour obtenir du sublimé on soumet à l'action d'une tempᵗ élevée un mélange intime de SO^3HgO et de NaCl: double échange entre ces deux sels formation de SO^3NaO et de HgCl, corps volatil qui se sublime. Ici d'ailleurs aussi un excès de $MnO.SO^3$ sera très favorable puisqu'il empêchera la formation de calomel Hg^2Cl pendant la distillation. Le sublimé se combine aux chlorures alcalins pour former des sels doubles $(HgCl)^2KCl$; $(HgCl)^2NaCl$. Il forme même des combin: cristallisables avec le chromate neutre et le bichromate de potasse $2HgCl+CrO^3KO$ etc. Il forme des combin: très insolubles et diversᵗ. colorés avec 1. 2. 3 4. 5. 6 eqᵗˢ. d'HgO, suivant la manière dont on traite la solution.

En traitant la solution de HgCl ou de $HgO.NO^5$ par KI en solution, on obtient un ppté. de HgI soluble dans une grande quantité d'eau, cristallisant nettement et pouvant de même former avec les iodures alcalins des iodures doubles très-solubles et affectant de belles formes cristallines.

Quand on fait arriver lentement du HS dans une solution de HgCl on obtient

un ppté qui d'abord blanc sâle, devient jaune, orangé, rouge, brun puis enfin noir. Ces différentes teintes sont dues à des composés assez complexes renfermant pour 1 HgCl 1. 2. 3. 4. 5 de HgS. Au moment de la précipitation le ppté ressemble à s'y méprendre au ppté donné par HS dans une dissolution de Sb ou d'As.

Réaction des Sels Mercuriques.

HS, ppté d'abord blanc jaune; puis se maintenant jaune assez longtemps et finissant par devenir noir; d'ailleurs insoluble dans AmS.

AmS, même ppté.

Carbonates alcalins. Pptés variables de composition et de couleur

" sodique Ppté jaune sale.

Bicarbonates alcalins. Mêmes réactions.

CO^2AmO ppté blanc; dégagt de CO^2

$KO.HO$ ppté jaune de $HgO.HO$

AzH^4O ppté blanc de Mitscherlich

KI. Le ppté qui se forme est un rouge immédt. et extraordt. constitué par une combin. de HgI et de l'iodure alcalin, soluble dans un excès de KI, en donnant une solution incolore.

CrO^3KO. Donne avec AzO^5HgO un ppté jaune qui passe au rouge, avec HgCl, CrO^3KO ne donne pas de ppté, ces 2 sels formant une combin. quaternaire cristallisant en magnifiques rhomboèdres.

L'acide oxalique et l'oxalate ammoniaque donnent des pptés peu solubles. $PhO^5 2NaO.HO$ ppté abondamment AzO^5HgO, il donne un ppté à peine sensible avec HgCl, mais en versant ensuite AmO dans cette liqueur

Le HgS avec KO.HO = solution
Il se sublime en rouge = sulfure de Mercure. (S Cl?)
ou Cinabre de Mercure

HgCl SHg
SH ClHg ppté blanc, puis 2 SHg, alors 3 SHg

+ avec HgCl
AmS = ppté noir de suite

Le bicarb. ne doit rien donner.

KO = pptés rouge brique

NaO CO² = " jaune

Phosph. de NaO ppté & nitrate

KI donne seulement le ppté jaune excès KO (alcalin) soluble
= HgI dans l'eau

Lame de Zinc ou de Cu = Hg gris poli, dans 1 tube Hg

Avec albumine = pp^té blanc

Il dissout le $ClHg$ sur le papier albuminé.

Et l'image ~~est~~ disparait (8% sublimé)
mais il reste de

Si alors on prend 1 sol. d'hyposulfite de NaO =
coloration brune de HgS.

Les Sels mercureux

1) Hg^2O, NO^5Hg^2O, Hg^2Cl

Hg^2O = 1) $SO^3Hg^2O + HO$ = noir.

2) dans la fabr. des ClO = Hg^2O noir

$HgO + Cl$
HgO

2) $NO^5 + Hg$ à froid, chauffé sels variables

en obtient un ppté abondant.

Le HCl du commerce qui renferme toujours du Cl^2HO ppte le $HgO.AzO^5$ et le $HgCl$, le ppté ainsi obtenu est du Hg soluble dans HCl. d'ailleurs un HCl pur ne donne pas de ppté avec les sels mercuriques, le $HgCl$ étant soluble dans l'eau.

Le Chlorure stanneux donne avec HgCl un ppté de calomel Hg^2Cl; sous l'influence de la chaleur Hg^2Cl peut même être réduit à son tour et devenir Hg métallique.

Le Cyanure jaune donne un ppté blanc dans les sels mercuriques.

Le " rouge ne donne rien avec $HgCl$, un ppté jaunâtre avec $HgO.AzO^5$.

Action de l'ammoniaque sur les différents composés mercuriques.

1° Quand on fait passer un courant de gaz AzH^3 sur de l'oxyde mercurique variété jaune, desséché à 40° ou 50° au plus, 3 H de AzH^3 s'échangent contre 3 éq. Hg du HgO avec formation de 3 HO et d'azoture de mercure $AzHg^3$.

$$AzH^3 + 3HgO = 3HO + AzHg^3 \text{ (Plantamour)}$$

2. Sous l'influence de l'ammoniaque liquide HgO jaune devient blanc et se transforme en un composé résultant de la condensation d'une certaine proportion d'AzH^3: $AzH^3 + 3HgO = AzH^3.Hg^3O^3$ (Millon).

3 Hofmann admet des composés divers résultant de l'action de l'ammoniaque sur des proportions diverses d'oxyde jaune.

a $AzH^3 + HgO = Az^3HgO$ b. $AzH^3 + Hg^2O^2 = AzH^2Hg^2O + HO$ c $AzH^3 + Hg^3O^3 = AzHHg^3O + 2HO$ d $AzH^3 + Hg^4O^4 = AzHg^4O + 3HO$	Composés dérivant du type AzH^4O = (oxyde d'ammonium).

4. D'après Kane la réaction d'AzH^3 sur l'oxyde jaune devrait être interprétée

$AzH^3 + HgO = AzH^2Hg + HO$, lequel AzH^2Hg (amidure de mercure) se combinerait avec 1 nouveau HgO pour former $AzH^2Hg \cdot Hg^2O^2$.

5. D'après Millon, cet amidure de mercure AzH^2Hg se combinerait à 3 nouveaux équivts. de HgO jaune pour former une base ammonio-mercurique dont la formule serait $AzH^2Hg \cdot Hg^3O^3$ et que Weltzien écrit en formule rationelle $Hg^4(O^3 \cdot AzH^2)$ le considérant comme une molécule tétratomique d'oxyde mercurique Hg^4O^4 dans laquelle 1 O aurait été remplacé par 1 d'amidogène.

Réactions de l'Ammoniaque sur $HgO \cdot NO^5$.

formation de précipité blanc de Mitscherlich que ce chimiste écrit

$3HgO + AzH^3 + NO^5$ ou plutôt $NO^5 + Az\left.\begin{matrix}H\\Hg^3\end{matrix}\right\}O + 2HO$.

Ce serait donc le nitrate d'une base dérivant de l'oxyde d'ammonium dans lequel 3 H seraient remplacés par 3 Hg.

D'après Kane ce composé devrait s'écrire $NO^5(AzH^2 \cdot Hg + 2HgO)$ ou $NO^5(AzH^2Hg^2O + HO + HgO)$ ou $NO^5(2HgO \cdot AzH^3)$.

Réactions de l'AmO sur HgCl (Précipité blanc des pharmacies).

On obtient le précipité blanc en traitant une dissolution renfermant du HgCl et du AmCl par du CO^2NaO. On détermine ainsi un dégagt. de CO^2 et une formation de NaCl avec production de HgO. $Hg^2Cl + 2(NaOCO^2) = Na^2Cl^2 + 2HgO + 2CO^2$.

Cet oxyde mercurique se trouvant à l'état naissant, en présence d'un équivt. d'AmCl réagit sur ce dernier et donne pour suite un composé blanc insoluble combin. d'amidure et de bichlorure de mercure, suivant les uns,

chloramidure $(AzH^2H)HCl + Hg^2O^2 = 2HO + HgCl(AzH^2Hg)$

chlorure de dimercurammonium suivant les autres.

$$\begin{matrix} Cl + AzH^3 \\ Hg \\ Cl \\ Hg + AzH^2H \end{matrix} = \begin{matrix} AzH^2Hg \\ ClHg \end{matrix} + ClAzH^4 \qquad Az\begin{Bmatrix} H^2 \\ Hg^2 \end{Bmatrix}Cl$$

Si on chauffe le Chlorure amido Hydrargyrique on fond $+ NH^3 + Hg$

si on chauffe fort $= Hg$

$$\left.\begin{matrix} Cl \left\{ \begin{matrix} H^2 \\ Hg^2 \end{matrix} \right. \\ Cl \left\{ \begin{matrix} H^2 \\ Hg^2 \end{matrix} \right. \end{matrix} \right\} + \left.\begin{matrix} K^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^4 = \left.\begin{matrix} Hg^2 \\ Hg^2 \end{matrix}\right\} O^4$$

$$Cl^2 Hg^2 \left\{ \begin{matrix} H^2 \\ H^2 \\ K^2 \\ H^2 \end{matrix} \right.$$

$(AzH^2H^2)Cl + Hg^2O^2 = H^2O^2 + (AzH^2Hg^2)Cl$ le dimercurammonium étant
de l'ammonium dans lequel 2 H ont été remplacés par 2 Hg
Quoiqu'il en soit, ce préc. blanc a pour formule brute AzH^2Hg^2Cl est blanche
par l'oxyde mercurique, ne contient pas d'O dans sa composition, pour prouver l'absence
de l'O dans ce composé, il suffit d'y faire passer du gaz HCl bien desséché, s'il
renferme de l'O nous constaterions la formation d'une quantité de vapeur d'eau
proportionnelle à l'O contenu et en effet point de production de vapeur d'eau
il ne se forme que du AmCl + HgCl. $(AzH^2Hg^2)Cl + H^2Cl^2 = (AzH^2H^2)Cl + Hg^2Cl^2$
Par action directe de la chaleur nous le transformerons en Hg^2Cl avec
dégagt d'AzH^3 et d'Az. Voici la réaction: $3\left(Cl\,Az\left\{\begin{matrix}H^2\\Hg^2\end{matrix}\right.\right) = 3(Hg^2Cl) + 2\,AzH^3 + Az$
Par ébullition prolongée du chloramidure de mercure en présence de l'eau
ou de la potasse caustique, ce blanc il devient préc. jaune, véritable
composé basique sans ou avec dégagt d'AzH^3. Réaction de l'eau.
$Cl\,Az\left\{\begin{matrix}H^2\\Hg^2\end{matrix} + \begin{matrix}H^2\\O^2\end{matrix}\right\} = Cl\,Az\left\{\begin{matrix}H^2\\H^2\end{matrix} + \begin{matrix}Hg^2\\O^2\end{matrix}\right\}$ lequel Hg^2O^2 reste combiné avec un 2e
équiv. de chloramidure pour former un composé jaune ayant pour
formule $AzH^2Hg^2Cl + Hg^2O^2$. Réaction du KO.HO.

$$Cl\,Az\left\{\begin{matrix}H^2\\Hg^2\end{matrix} + \left(\begin{matrix}H^2\\O^2\end{matrix}\begin{matrix}K^2\\O^2\end{matrix}\right)\right. = \begin{matrix}1°\ Cl\,AzH^4 + KO = KCl + AzH^3 + HO \\ 2°\ Hg^2O^2 + AzH^2Hg^2Cl = AzH^2Hg^2Cl + Hg^2O^2\ \text{(préc. jaune)}\end{matrix}$$

Des Sels Mercureux

Le nitrate mercureux s'obtient en traitant le Hg par un grand excès de
AzO^5HO étendu d'eau et à froid, il ne tarde pas, dans ces conditions, à se former
des tables rhomboïdales de nitrate neutre $AzO^5(Hg^2O + HO)$. En présence d'un
excès de mercure il se formera des sels basiques. Sous l'influence de la chaleur

le nitrate de mercureux se transforme génl. avec la plus grande facilité en sels basiques dont la formule sera suivant les uns $NO^5\,2Hg^2O\,HO$ suivant les autres $2(NO^5\,Hg^2O)^3,\,HO$.

Pour reconnaître si l'on a affaire à un sel mercureux neutre ou basique il suffit de le triturer avec du NaCl. dans le cas du sel neutre, il se formera du calomel et du $NaO\,NO^5$ et le mélange restera blanc $NO^5Hg^2O + NaCl = NaONO^5 + Hg^2Cl$. Si au contraire le sel est basique, il se produira par le fait même de la réaction un nitrate neutre d'une part et un oxyde mercureux Hg^2O jaune ou noirâtre qui répandra sur les dépôts blancs de calomel résultant de la réaction de NaCl sur $Hg^2O.NO^5$ et en altérera la blancheur.

Hg^2Cl. On peut préparer le Calomel ou Chlorure mercureux

1. En broyant le Sublimé avec une quantité équiv: de Hg métallique suffisante pour pouvoir transformer HgCl en Hg^2Cl. $HgCl + Hg = Hg^2Cl$.
Le mercure étant ainsi convenablement éteint, on soumet le mélange à l'action de la chaleur et on le distille. Un tube en grès servira de cornue et communiquera par son extrémité ouverte avec un vaste manchon cylindrique, égalt. en grès, fermé à la partie supérieure et reposant par sa partie infr: sur une surface bien plane de marbre, etc. Sous l'influence d'une chaleur rouge le Hg^2Cl passera à l'état de vapeur qui viendra se répandre dans le manchon et s'y condensera en poudre fine impalpable (calomel à la vapeur) avant même de toucher les parois du manchon. Comme le produit ainsi obtenu contient toujours des proportions plus ou moins considérables de HgCl, il est indispensable de le soumettre à un lavage

α) ou $\begin{cases} 2\,NO^5\; 3\,Hg^2O + 2\,HO \\ 3 — 4 — \; HO \end{cases}$

β) ou $\begin{cases} NO^5\; 2\,Hg^2O + HO \\ 3 — 5 — \;— \end{cases}$

et ses types α) $\left.\begin{matrix} 3\,NO^4 \\ 2\,(Hg^2)'' \\ H \end{matrix}\right\} O^8$

β) [illegible] $\left.\begin{matrix} Hg^{10} \\ H^{10} \end{matrix}\right\} O^{20}$ — $\left.\begin{matrix} H^3 \\ H^3 \end{matrix}\right\} O^6$

$\left.\begin{matrix} 3\,NO^4 \\ 5\,(Hg^2)'' \\ H \end{matrix}\right\} O^{14}$

Réact. des sels Hgeux

Hg^2Cl + HCl = ppté + AmO = ppté noir Hg^2O

il disparaît

car il se forme 1 base de Chloramidomercure

car $HgCl + AzH^3$ | = $Cl\,Az\left\{\begin{matrix}H^3\\Hg^2\end{matrix}\right.$ solubles

$NO^5\,Hg^2O$ + Carb. de NaO = ppté jaune

KI = ppté vert à la fin gris Hg^2O

car alcaline.

Lame de cu = métal. Hg

HS ppté = HgS noir de suite insol. dans HS am AmS

et sol. ds KO.HO

car il se forme avec AmS un sulfo

prolongé à l'eau distillée jusqu'à ce que l'eau de lavage ne donne plus trace de précipité avec HCl.

2. On concentre Hg de mercure [illegible] on y ajoute d'autres parties de Hg + 3 NaCl. on en fait un mélange intime que l'on soumet à la distillation. $HgO.SO^3 + Hg + NaCl = Hg^2Cl + NaO.SO^3$

Le calomel insoluble dans [illegible] est soluble dans l'eau sous l'influence de Cl. $Hg^2Cl + Cl = HgCl$ (Sublimé)

Hg^2Cl noircit à la lumière qui le décompose superficiellement en Hg et en Cl.

Note. Le gaz SO^2 prête le sublimé de la solution aqueuse à l'état de Hg^2Cl en passant lui-même à l'état de SO^3HO. $SO^2 + Hg^2Cl^2 + 2HO = SO^3HO + HCl + Hg^2Cl$.

Action de AzH³. 1° Sur Hg^2Cl. L'ammoniaque réagit sur le chlorure mercureux et le transforme en un composé noir ou précipité que les uns considèrent comme du protoxyde de mercure, d'autres comme une combin. de Hg^2Cl et d'AzH^4Cl, d'autres comme une combin. de Hg^2Cl et d'AzH^4Cl, d'autres enfin comme un composé de nature particulière résultant de la combin. de Cl avec une synthèse [illegible] du type AzH^4, dans lequel 2 H ont été remplacés par 2 éq. de mercurosum $(Hg^2) = [AzH^2(Hg^2)^2]Cl$, ou enfin comme une combin. d'amidure mercureux et de calomel, comme un chloramidure mercureux $AzH^2(Hg^2) + Hg^2Cl$. C'est donc le terme correspondant au chloramidure mercurique ou au chlorure de dimercurammonium déjà cité.

2. Sur $Hg^2O.NO^5$ Le nitrate mercureux traité par l'ammoniaque donne un précipité noir passant facilement au gris, connu sous le nom de mercure soluble d'Hahnemann. Ce précipité contient suivant les uns est de l'oxyde mercureux Hg^2O suivant les autres une combin. de nitrate ammonique et d'amidure mercureux

$NO^5HgO + \left. \begin{matrix} AzH^3 \\ AzH^2.H \end{matrix} \right\} = \left\{ \begin{matrix} NO^5.AzH^4O \\ AzH^2.Hg \end{matrix} \right.$. Ce précipité ne renferme pas de Hg libre, les feuilles d'or en effet ne forment pas d'amalgame par le contact avec ce précipité, de plus traité par SO^3HO il dégage du NO^5HO qui venant ainsi à l'état naissant se rencontrer avec Hg ne manquerait pas de l'oxyder en dégageant des vapeurs nitreuses ce qui n'a pas lieu. Le principal caractère des sels mercureux solubles, c'est la propriété qu'ils possèdent de former avec HCl et les chlorures solubles un précipité blanc de calomel noircissant par action de l'ammoniaque.

Du Cuivre.

Métallurgie.

Le cuivre se trouve dans la nature à l'état natif, à l'état d'oxyde, de sulfure ou de carbonate. Quand on part d'un oxyde ou d'un carbonate, on soumet le minerai pulvérisé à l'influence d'une temp. élevée en présence du charbon. Le minerai le plus répandu et qui sert le plus souvent à l'extraction du cuivre, c'est un sulfure double de fer et de cuivre.

Méthode continentale. a. Le minerai est d'abord soumis à un grillage qui a pour but de transformer partiellement CuS en $CuO.SO^3$.

b. Le produit est ensuite mis à fondre en présence de FeS. CuO qui s'est formé dans le grillage va échanger son O contre le S du FeS, formera du FeO d'une part, de l'autre du CuS qui à un certain moment va se décomposer en laissant un résidu de cuivre métallique.

Prenons p. ex. un minerai renfermant 65 de CuS et 35 de FeS, par un 1er grillage nous obtiendrons p. ex. 60 de CuO et 30 de FeO plus une certaine quantité de SO^3FeO et de SO^3CuO (5 de chaque p. ex.) tous solubles et que nous enlèverons par lavage.

65% 35%

du CuS et FeS

1°/ grillage et fusion avec 1 [illegible] riche en FeS

2°/ réduction avec pour C

1°/ Le grillage = 60 CuO et 30 FeO + 5 SO^3CuO + 5 $FeO.SO_3$
soluble
cette solution est décomposée par des lames de fer

Restent les Oxydes. on ajoute beaucoup FeS et ~~FeS~~ = Cu

et on ajoute 20 CuS = CuS + FeO 40%

60 CuO + 30 FeO
80 FeS + 25 CuS } = 60 CuS + 5 CuS + 30 FeO
(60 FeO
20 FeS

65 CuS + 20 FeS

Alors SiO^3 + flux + 90 FeO = SiO^3 FeO

2° Opération = 70 CuS + 15 FeS
65 CuO + 20 FeO
80 FeS + 5 CuS

3° Opérat 75 CuS + 10 FeS
etc
65 CuS + 20 FeO
5 CuS
65 FeO
15 FeS

Alors $\left.\begin{matrix}CuO\\CuO\end{matrix}\right\} - Cu_2S = \begin{matrix}SO^2\\+3Cu\end{matrix}$

puis $\left.\begin{matrix}CuO\\CuO\end{matrix}\right\} + C = \begin{matrix}CO^2\\2Cu\end{matrix}$

Cette transformation en mattes est fondée sur ce que Cu se combine + facilement à S qu'à O

Le résidu (60 de CuO et 30 de FeO) sera mis en présence d'un autre minerai renfermant un grand excès de FeS (80 de FeS + 5 de CuS) pour soumis à l'action de la chaleur; il y aura dans ces conditions un double échange entre le CuO et le FeS, formation de CuS et de FeO; 60 CuO + 60 FeS = 60 CuS + 60 FeO. Nous aurons donc comme résidu de cette seconde action 60+5 de CuS; 20 de FeS et 90 de FeO.

Si maintenant notre minerai est riche en silice, la plus grande partie de cet FeO passera à l'état de silicate de fer fusible et, plus comme le silicate double de chaux et de fer est encore plus fusible, nous pourrons déterminer la formation de ce dernier en ajoutant à la masse une proportion déterminée de CaO. Nous aurons donc ainsi une scorie fusible renfermant la totalité de la silice et la majeure partie de l'oxyde de fer. Nous aurons de plus une 1re matte cuivreuse renfermant 65 de CuS et 20 de FeS; par un nouveau grillage nous transformerons la majorité de ces sulfures en oxydes soit 65 CuO et 20 de FeO. Le résidu de ce 2e grillage est soumis à une nouvelle fusion avec une nouvelle portion de notre minerai riche en FeS. (80 de FeS + 5 de CuS) Par cette nouvelle fusion nous aurons donc une 2e matte cuivreuse renfermant 70 de CuS + 15 de FeS + 85 de FeO qui passera en majorité dans la scorie à l'état de silicate fusible.

Nous voyons donc qu'en soumettant ainsi notre minerai à une série de grillages alternant chaque fois avec une fusion dans des conditions convenables, nous augmenterons à chaque fois la proportion de CuS contenue dans notre minerai et nous arriverons par après une suite d'opérations, à un produit renfermant 80 de CuS, fort peu de FeS, le tout surmonté par une scorie de silicate de fer et de chaux

fondu. Au dessous de la matte cuivreuse, il peut se déposer une quantité plus ou moins grande de cuivre métallique, nommé Cuivre noir.

Enfin la matte cuivreuse après dernier grillage à l'air libre est soumise à une temp. suffisamment élevée pour qu'il puisse s'établir une réaction entre le CuO déjà formé par le grillage et le CuS non encore oxydé, réaction qui se manifeste par un bouillonnement dû à un dégagt. de gaz SO^2 et dont le résultat est du Cu métallique. $Cu^2S + Cu^2O^2 = Cu^4 + SO^2$.

Le cuivre peut encore être le produit de la réaction du FeS sur CuO. $3CuO + FeS = Cu^3 + FeO + SO^2$.

C'est par ces [suite de] 2 réactions que le Cu est obtenu d'après la méthode Anglaise qui exige une tempér. très élevée.

Dans la méthode continentale la temp. nécessaire est beaucoup moins élevée et la réduction du CuO se fait en mesure partie par le charbon qui réduit le CuO en passant lui-même à l'état soit de CO soit de CO^2.

Le produit ainsi obtenu n'est pas pur, il renferme encore un peu de soufre et une partie des métaux qui s'étaient trouvés accid^t. dans le minérai, il faut le soumettre à l'affinage. Dans ce but on entasse le cuivre brut dans un four à réverbère sans autre réactif que l'air; Cu fond par la chaleur et s'oxyde en partie par cette action de l'air, la portion oxydée réagit sur le soufre et en même temps sur les métaux étrangers plus oxydables que Cu: Pb. Sb. Fe. s'oxydent donc tour à tour et passent dans les scories avec une notable proportion de CuO; quant au S, il part à l'état de SO^2.

Le nouveau produit renferme encore du Cu^2O, il faut donc le soumettre à une action réductive; après avoir écumé le bain métallique contenant la scorie on le recouvre avec de la poussière de charbon et on le brasse avec une perche

Subst. org. C . H
Cu O
Cu O

$$\left.\begin{matrix} C . H \\ CuO \\ CuO \end{matrix}\right) = HO + CO^2$$

de bois vert qui met en liberté des gaz et dont l'action est en même temps chimique et mécanique: il ont en effet une action réductrice, de plus ils déterminent dans le bain un mouvement qui a pour effet d'amener à la surface les impuretés et en même temps le Cu^2O qui a échappé à leur action et qui se trouvant tout à coup en contact avec la poussière de charbon recouvrant le bain se décompose. L'affineur estime l'opération terminée, quand une prise d'essai solidifiée mais encore chaude s'aplatit sous le marteau sans se désagréger; l'absence de la malléabilité pourrait indiquer aussi la présence du Cu^2O, un commencement de carburation du métal.

Le cuivre renferme ordt des proportions plus ou moins fortes d'argent, pour en séparer ce dernier on fait fondre avec une proportion convenable de Pb à une temp. pas trop élevée. Le plomb forme alliage avec l'argent, le dissout et laisse le cuivre presque pur d'argent. Si l'on opère dans un four à liquation, la masse fondue se sépare en 2 couches, l'inférieure sera le plomb tenant l'Ag en dissolution.

Pour achever la purification, on soumet le Cu. à une temp. assez élevée dans un four dit à Ressuage en présence d'une nouvelle quantité de Pb, et sous l'influence d'une source oxydante. Le Pb passe à l'état de PbO, une partie de Cu s'oxyde aussi, CuO ainsi formé entre en dissolution dans PbO (ces produits sont dits Cornes-pâtes) et Ag qui ne s'oxyde pas à cette temp. se sépare en totalité avec les oxydes en laissant le métal Cu pur d'Ag. Quant aux mélange d'alliage Pb et Ag il est passé à la coupelle et comme toujours de retour on a Ag pur.

CuO. L'oxyde de cuivre s'obtient par calcination du nitrate de cuivre et s'emploie dans l'analyse organique comme source oxydante.

Cu^2O. L'oxyde Cu^2O jaune ou rouge suiv. qu'il est anhydre ou non, existe à l'état naturel (zibeline); le ppté rouge qui se forme dans la réduction de la liqueur de Barreswill est Cu^2O hydraté.

Cu^2Cl. Le chlorure cuivreux Cu^2Cl se prépare en faisant passer un courant de chlore sur du Cu légt. chauffé. La combinaison se fait avec dégagt. de chaleur et production de lumière, le résultat en est une masse brune, soluble dans HCl, jouissant de la propriété d'absorber des volumes considérables de gaz CO pour former le $4(Cu^2Cl)+CO$ de Berthelot. Cu^2Cl est insoluble dans l'eau qui le ppte de sa solution chlorhydrique sous forme de poudre blanche, ne tardant pas à brunir sous l'action oxydante de l'air. La potasse caustique donne de même dans la solution chlorhydrique un ppté jaune d'hydrate de protoxyde. L'ammoniaque dans le même cas donne un ppté blanc bleuissant très rapidement au contact de l'air et devenant par suite soluble dans l'eau.

CuCl. Le CuCl peut s'obtenir en dissolvant CuO.HO dans HCl et évaporant la dissolution. Il est en outre le produit d'une double décomposition qui s'établit entre NaCl et $CuO.SO^3$ soit par voie de dissolution, soit à l'aide d'une temp. élevée.
Il fournit des cristaux verts ne présentant rien de spécial.

$CuO.SO^3$. Le $CuO.SO^3$ s'obtient par oxydn. directe du CuS avec l'air à l'aide de la chaleur.

NO^5CuO. Le NO^5CuO se prépare directt. en dissolvant le Cu dans l'acide nitrique et évaporant la solution.

Quelques mots sur les combinaisons connues sous le nom de
Sels de Cuivre ammoniacaux.

On connaît un chlorure de cuivre ammoniacal Cu^2Cl, AzH^3, HO

Le Cu^2Cl + KO.HO = Cu^2O
le vert de Schweinfurt = Cu^2O
Acetate de Cu = Cu^2O + Acetone
CuS Lame de Cu + S = CuS
Cu^2Cl + AmO + AmS = 2(CuS) CuO = ppté brun

1/ On a dissolvant 10. CuO + NaCl
2/ Calcination de Cu + HgCl = Hg↑ et Cu^2Cl
Le Cu^2Cl sert à donner O à 150° avec HCl
= CuO Cl Cu et 400° = CuO. ClCu

$CuO + 2AzH^3 \quad = \quad AzH^2 \, H \quad AzH^3 \quad Az\begin{cases} AzH^4 \\ H^2 \\ Cu \end{cases}$

$SO^3CuO + 2AzH^3$

$NO^5CuO + 2AzH^3$

$ClCu + 2AzH^3$

On connaît un sulfate de cuivre ammoniacal $SO^3 CuO . 2(AzH^3) HO$

" " nitrate " " " " $NO^5 CuO . 2(AzH^3) HO$.

Ces combinaisons salines dérivent de véritables bases ammoniacales, pouvant ou bien se représenter (a) (pour le chlorure) comme une combin. de chlorure ammonique et d'oxyde de cuprammonium $Cl . Az \left\{ \begin{matrix} H \\ H \\ H \\ H \end{matrix} \right.$ $O . Az \left\{ \begin{matrix} H \\ H \\ H \\ Cu \end{matrix} \right.$ (a)

ou bien (b) comme un chlorhydrate d'une base, d'un oxyde d'ammonium le chlorhydrate serait

$Cl . H (Az [AzH^4 H Cu] O)$ ou $Az \left\{ \begin{matrix} AzH^4 \\ H^2 \\ Cu \end{matrix} \right\} O$

ou bien encore (c) comme une combin. de chlorure ammonique, d'amidure de cuivre et d'eau $(ClAzH^4 . AzH^2Cu + HO)$ (c).

Ainsi pour le reprendre, le chlorure de cuivre ammoniacal pourra être considéré 1° comme $= AzH^4Cl + AzH^3CuO$. 2° comme $= AzH^4Cl . AzH^2Cu + HO$. 3° comme $= ClH Az (AzH^4 . H . Cu) O$.

Nous pourrons de même considérer le sulfate de cuivre ammoniacal 1° comme une combin. de sulfate d'ammonique et d'oxyde de cuprammonium $SO^3 AzH^4O + Az(H^3Cu)O$. 2° comme une combin. de sulfate amm., d'amidure de cuivre et d'eau $SO^3 AzH^4O . HO + (AzH^2)Cu$

3° comme un sulfate d'une base ammoniacale très complexe $SO^3 Az(AzH^4 H^2 Cu) O . HO$

Réactions des Sels Cuivriques.

HS ppté noir (marron), insoluble dans le sulfure ammonique, mais si AmS est trop vieux et renferme de l'hyposulfite, CuS est loin d'y être complètement soluble.

Carbonates alcalins. Dégagt de CO^2, ppté d'hydrate bleuâtre,
99 fois ppté de carbonate basique.
Potasse caustique. Ppté plus ou moins bleu tenant à la formation
de différentes combinaisons basiques plus ou moins connues. Ces hydrates
se déshydratent sous l'influence de la chaleur, voire même par simple
ébullition dans l'eau, formation de CuO anhydre noir.
Cette réaction peut être mise à profit pour le dosage direct des combinaisons
cuivriques, on peut à cet effet faire bouillir la solution cuivrique
et y ajouter la solution alcaline également bouillante.
CO^2 Amt, ppté bleu bleuâtre, soluble dans un excès de réactif avec
production d'un liquide coloré en bleu intense (Bleu céleste)
Amt. ppté bleu soluble dans un excès.
Cyanure jaune, coloration vineuse ou pourpre ou ppté brun
marron suivant la concentration de la solution. Cette réaction est très sensible.
Une lame de fer bien décapée mise en contact avec une solution de cuivre
même très étendue se recouvre au bout d'un temps plus ou moins
long d'une couche de Cu métallique très apparente.
Si l'on plonge les 2 éléments d'une pile dans une solution de $CuO.SO^3$, le
cuivre se dépose au pôle négatif et y forme un dépôt adhérent, c'est le
principe de la galvanoplastie.
Au chalumeau, sur du charbon avec du CO^2NaO et dans la flamme intérieure,
ils donnent des grains brillants de Cu métallique qu'on reconnaît aisément
en détachant la masse du charbon et la broyant avec un peu d'eau. Avec

Cuivre

Cy. jaune rouge violette

$KO.CO^2$ = ppté jaune

$ClCu$ sert à reconnaître l'acétylène

ammon. ou dans acide } et à absorber CO^x

$SO^3 Cu^2O$ = noir (Mat. org ? / ou C ?)

Le Cu Cl fondu avec KO. HO bouilli = $Cl + CuO + x HO$

et jusqu'à $Cl + 3 CuO + x HO$

500 Le cyan. de K + CuO = Cy K / CuO / CuO = Cyanate

1) Bismuth natif.
2) " sulfuré ou Nadelerz

$$\left.\begin{matrix} Bi \\ Cu \\ Ag \\ As \\ Sb \end{matrix}\right\} S + SO^2 = \begin{matrix} \text{étude } As \\ Cu \\ Ag \\ Pb \\ Bi \\ \hline As\ S \\ Sb\ S \end{matrix}$$

1) $\left.\begin{matrix} As\ S \\ Bi\ S \\ \text{~~Ag~~} \\ \text{~~PbS~~} \end{matrix}\right\} + S + NaO\,CO^2 = \dfrac{Bi}{\begin{matrix} AsS^3 NaS \\ CO^2 NaO \end{matrix}}$ (Berzélius)

2) $\left.\begin{matrix} As \\ Bi \end{matrix}\right\} + NO^5 KO = \dfrac{AsO^5\ KO}{Bi}$
1/10 (Cockra)
Bi^2O^5 jaune

3) $\left.\begin{matrix} As \\ Bi \end{matrix}\right\} + NO^5 HO = \left.\begin{matrix} BiO^3 NO^5 \\ AsO^5 \text{ ou soluble} \\ \text{ou } As^2O^5 Bi^2O^3 \end{matrix}\right\} + KO = \dfrac{Bi^2O^5 + C \to Bi}{AsO^5 KO}$ soluble

Si on a pas assez de NO^5 = $NO^5 BiO + AsO^3$ Tryp.

le borax ou le sel de phosphore, ils donnent dans la flamme extérieure, des perles vertes; avec du borax dans la flamme intérieure une perle rouge, opaque.

Du Bismuth.

Ce métal se présente fréquemment à l'état natif avec une structure fibreuse; aussi son traitement métallurgique fort simple consiste-t-il tout simplement à la séparation de sa gangue par fusion. Mais le produit ainsi obtenu n'est pas du Bi pur, il renferme presque toujours du l'arsenic et de l'As dont il importe avant tout de le débarrasser, surtout quand il doit servir à préparer des composés destinés à la thérapeutique (sous nitrate de bismuth). On y arrive:

1° En le fondant avec 1/10 de son poids de nitre qui fait passer l'As à l'état de AsO^5KO dont on se débarrasse par lavages.

2 En le chauffant avec une faible proportion de fer qui en se volatilisant entraîne As avec lui (Heyman)

3 le plus souvent on fait fondre en présence d'une quantité suffisante de CO^2KO et de S. il se produit une faible proportion de Bi^2S^3, quant à l'As il devient AsS^3 sulfide arsénieux qui, se combinant avec le sulfure alcalin, donnera un sulfarsénite alcalin soluble qui constituera conjointement avec un peu de Bi^2O^3 peut être de Bi^2S^3 une scorie nettement séparée du culot métallique de bismuth; après séparation des scories on aura un culot de Bi pur d'As (pouvant encore renfermer du fer etc).

Le Bi cristallise en trémies pyramidales dérivant du cube, cristaux volumineux et magnifiques irisés (ce qui est dû à une légère oxydation à la surface). On obtient de belles cristallisations engendrées d'un effet admirable en laissant refroidir

les lentement plusieurs kilos de métal fondu, lorsqu'il s'est formé une légère croûte solide à la surface du bain, on la perce à l'aide d'un charbon rouge; on fait écouler la portion encore liquide du métal et enfin on retire la croûte avec précaution. L'absence d'arsenic est une condition de réussite.

Le nitrate de bismuth $3NO^5Bi^2O^3$ s'obtient directement en dissolvant Bi dans NO^5HO concentré, ce sel cristallise avec la plus grande facilité. Mis en présence d'un grand excès d'eau froide, il se décompose en nitrate acide qui reste en dissolution $6NO^5Bi^2O^3$ et en sous nitrate qui se précipite. Les produits qui se forment dans cette action de l'eau n'ont pas toujours la même composition, elle varie suivant que l'eau est employée en plus ou moins grand excès.

Quant au nitrate basique lui-même un lavage prolongé à l'eau bouillante le décompose petit à petit et en fin de compte il ne reste plus que de l'oxyde de bismuth Bi^2O^3.

Réactions du $3NO^5Bi^2O^3$.

brun chocolat — HS précipité noir de Bi^2S^3 insoluble dans AmS, soluble dans les acides HCl et NO^5H. AmS de même précipité noir.

Carbonates alcalins. Précipité blanc de $3CO^2Bi^2O^3$.

Alcalis caustiques. Précipité blanc d'hydrate $Bi^2O^3\,3HO$, insoluble dans un excès de réactif.

Le carbonate $= Bi^2O^3\,3CO^2 + Bi^2O^3\,3HO$

Iodure potassique. précipité brun qui par addition d'un excès d'eau devient jaune.

Excès d'eau: précipité blanc de sous sel insoluble dans l'acide tartrique (ce qui le différencie des sous-sels d'antimoine produits dans les mêmes circonstances).

Au chalumeau et sur du charbon avec du CO^2NaO, les sels de bismuth

4°/ Bismuth.

$\left.\begin{matrix} Bi \\ As \end{matrix}\right\} + Zn$ = les 2 se volatilisent

Quand on a du S.N. de Bismuth (Roussin) on y rencontre souvent $\left.\begin{matrix} PO^5 CaO \\ SO^3 CaO \\ CO^2 CaO \\ CO^2 PbO \\ + NO^5\, 3\, Bi^2O^3 \end{matrix}\right]$ + NO^5 puis HS = $\dfrac{Bi}{\begin{matrix} NO^5 \\ PO + HO \\ CaO \end{matrix}}$

$\left.\begin{matrix} S.N.\ de\ Bi^2O^3 \\ SO^3 CaO \end{matrix}\right\} + NO^5 + \bar{T}$ (calcin) $+ CO^2 KO =$ $\dfrac{T.\ de\ Bismuth\ soluble}{CaO\ CO^2 \downarrow}$

Il y a Bi^2O^2, Bi^2O^3, Bi^2O^5.

Chlorure = Bi^2Cl^3 $Cl + Bi$

$NO^5 Bi^2O^3 + NaCl$ =

$\left.\begin{matrix} Bi^2Cl^3 + H^3O^3 \\ Bi^2Cl^3 + H^3O^3 \\ Bi^2Cl^3 \end{matrix}\right] = \left.\begin{matrix} Bi^2O^3 \\ Bi^2O^3 \\ Cl^3 Bi^2 \end{matrix}\right\} + 6HCl$

$HO = \left.\begin{matrix} 3NO^5 \mid Bi^2O^3 \\ 3NO^5 \mid Bi^2O^3 \\ 3\bar{NO}^5\, Bi^2O^3 \end{matrix}\right]$ et se mettre $= \left.\begin{matrix} H^3O^3 \\ H^3O^3 \\ H^3O^3 \end{matrix}\right\}$ HO enlève NOS...

Si $NO^5 Bi^2O^3$. Donc S.N. acide de Bi

On admet ou $3NO^5\ 3Bi^2O^3$

4

5

504

KI_y = pp^té bl. insol.

$PO_5^s NaO$ et $\bar{O}$. d'AmO = ppté insoluble

On a cru As car $\left.\begin{matrix} Cd \\ Z \end{matrix}\right\} + NO^5 = \begin{matrix} CdONO^5 \\ ZoNO^5 \end{matrix} + HS$ $CdS \downarrow$

On le trouve dans la Calamine

$$\left.\begin{matrix} Cd \\ Zn \\ As \\ Cu \end{matrix}\right| + NO^5 \quad \left.\begin{matrix} NO^5 CdO \\ - ZnO \\ + AsO^5 \\ NO^5 CuO \end{matrix}\right| + SH \quad \left.\begin{matrix} CdS \\ CuS \\ AsS^3 \end{matrix}\right\} + ClH = \begin{matrix} CdCl \\ CuCl \end{matrix}$$

Si on ajoute $CO^2 AmO = \frac{CdCl}{CuCl}$ soluble

donnent des grains métalliques [réductrice] ressent avec le marteau et le charbon se recouvre d'une auréole jaune ; dans les mêmes conditions les sels de plomb donnent des globules mous, malléables et l'auréole restant sur le charbon est souvent mélangée de rouge (prod. du minium).

Du Cadmium

Le Cadmium accompagne le zinc et il est rare de rencontrer un minerai de zinc qui ne soit pas cadmifère. Ce étant très volatil, se dégage dès les premiers moments de la distillation du minerai de zinc et va brûler à l'air en se transformant en une poudre brunâtre CdO plus ou moins mélangée de ZnO et qui soumise à des traitements convenables conduira à la préparation du Cadmium pur.

Caractères des dissolutions de sel de Cadmium

Elles sont incolores. Le Zn en ppte le Cadmium métallique.

HS donne un pptr jaune vif très intense de CdS, insoluble dans AmS (ce qui distingue CdS de AsS³.) ~~[illegible]~~

Tous les pptes sont sol. dans AmO excepté CdS.

CO^2KO ppte blanc insoluble dans un excès.

De même pour le CO^2AmO et les bicarbonates.

KO,HO ppte blanc de CdOHO insoluble dans un excès.

AmO ppte blanc soluble dans un excès de réactif.

KI pas de ppte, l'iodure de cadmium étant soluble dans l'eau et l'alcool.

Kcy ppte blanc soluble dans un excès de Kcy. A la dissolution de Cdcy

dans un excès de KCy on ajoute HS, on obtient un ppté jaune et immédiat de CdS, insoluble dans KCy, quelque excès que l'on ajoute. Les sels de cuivre donnent comme les sels de Cd un ppté de CuCy soluble dans un excès de KCy, mais non précipitable de cette dissolution par HS.

Cyanure jaune ppté blanc.

Au chalumeau dans la flamme intérieure sur le charbon avec NaO CO² les sels de Cd donnent un enduit jaune-rouge bien distinct de l'enduit jaune des sels de Pb. Cet enduit provient de ce que Cd se volatilisant au moment même de sa réduction à l'état métallique, se réoxyde au contact de la flamme extérieure.

Chromate de potasse. Pas de ppté.

Du Palladium.

Ce métal accompagne presque toujours le platine dans ses minerais aussi part-on des minerais de Pt pour l'extraction du Pd. On dissout le minerai dans l'eau régale, Pt s'y dissout à l'état de PtCl², Pd à l'état de PdCl. La solution est traitée par un excès de KO HO. La liqueur filtrée renfermera du PdO HO qui a d'abord été ppté en même temps que PtCl² KCl, mais qui a été redissous par l'excès de KO HO; elle contient en outre du KCl. Le PtCl² KCl reste sur filtre. On traite la liqueur filtrée par du HgCy, le Pd serait ppté à l'état d'amalgame PdHg (ou de combinaison). On recueille sur filtre et on calcine de manière à distiller HgCy, il reste une masse spongieuse de Pd métallique qui servira à préparer les dissolutions des sels de Palladium.

Caractères des sels de Palladium

$$\left.\begin{matrix}Au\\Pt\\Pd\end{matrix}\right\} + NO^5\,ClH = \left.\begin{matrix}Au^2Cl^3\\PtCl^2\\PdCl\end{matrix}\right\} + SO^3\,FeO \;\; \frac{Au}{\left.\begin{matrix}PtCl^2\\PdCl\\3\,SO^3\,Fe^2O^3\\SO^3\,FeO\end{matrix}\right\}} + KCl \;\; \frac{Cl^2Pt.KCl}{ClPd}$$

$$2\left(SO^3\,FeO\right) + Au^2Cl^3 = \frac{Au^2}{3\,HCl}$$
$3\,HO$

~~SPd~~
puis
$AuS = PdS$
Cl + oxydant = PdO
calcin' Pd

avec $HgCy$ = $Pd.HgCy$ employé en métallurgie

$$= \frac{Pd}{\begin{array}{l} Hg \searrow \\ Cy \searrow \end{array}}$$

HS ppté insoluble dans AmS.

HO.HO ppté de PdO.HO, soluble dans un excès de HO.HCl; la liqueur se fonce un peu en couleur.

HI dépôt noir abondant de PdI, [illegible] de PdI qui ne donne le plus souvent l'iode, [illegible] à l'aide d'une dissolution de sel de Pd [illegible] opère la séparation de l'I d'avec ses congénères le Cl et le Br.

De L'Etain.

L'Etain se rencontre dans les terrains anciens au milieu de roches granitiques, souvent aussi dans les sables d'agrégés à l'état [illegible]. Le minerai que l'on exploite est donc du SnO^2 [illegible] il présente quelque l'aspect du sulfure de zinc mais ce dernier est mou et rayable même à l'ongle, le minerai d'étain au contraire est d'une grande dureté.

En Saxe on commence par soumettre au bocardage les roches ou les sables étannifères, cette opération a pour but de se débarrasser de [illegible] partie des gangues, au bocardage succède le lavage, SnO^2 en raison de sa plus grande densité reste comme résidu des lavages. Ce résidu mélangé de SnO^2 et de différents sulfures (FeS CuS) sont soumis au grillage. CuS et FeS passent à l'état de sulfates; nouvelle lixiviation du résidu du grillage (qu'on pourra faire cristalliser). Après ce second lavage on réduit le minerai par le charbon, les scories étant pâteuses et moins denses que le métal, occupent la partie supérieure du Bassin et s'en tirent facil.; le bain métallique étant débarrassé des scories et des

crasses on l'extrait encore liquide avec de grandes cuillers en fer, et on le coule dans des moules. Le produit de la réduction est ensuite soumis à la purification par liquations q q f. répétées et enfin le métal est affiné: on le fond et on le brasse avec un bois vert qui, se trouvant porté à une temp. élevée dégage beaucoup de gaz et détermine un bouillonnement qui entraîne à la surface les crasses encore disséminées dans la masse liquide tout en réduisant la portion de SnO^2 qui s'y trouvait ou dissoute ou suspendue. Les liquations ont pour but la séparation des métaux, moins fusibles que Sn et qui l'accompagnaient à sa sortie du four à réduction par le charbon.

Sn se dissout facilement dans HCl chaud. à froid HCl ne l'attaque que difficilement dans les 2 cas avec dégagement d'H.

NO^5HO un peu étendu l'oxyde avec violence, à son maximum de concentration au contraire, il n'a aucune action sur ce métal.

SO^3HO concentré et chaud se décompose en présence de Sn, il se dégage du SO^2 et de l'H; le métal est donc oxydé à la fois par l'O de l'eau et par celui de l'acide. Il est évident que l'H ainsi formé et en présence de SO^3 ne se dégagera pas en totalité à l'état d'H; il réagira sur SO^3 pour se transformer en partie en HO, en partie en HS. Cet HS ne se dégagera pas en entier non plus, une partie réagira sur une autre portion de SO^3 pour former de l'eau et un dépôt de soufre.

Sn O. Le protoxyde d'étain peut présenter à l'état anhydre, divers états isomériques étudiés par Frémy

a/ Si l'on verse un peu de AzH^3HO dans une dissolution de SnCl, il se forme un dépôt blanc de SnO.HO qui deviendra anhydre et noir par suite d'une

512

SnO^2 = $Cl^2Sn + KO^{2?} = 2ClK + SnO^2$

Liq. de Libavius $Cl^2Sn\ H^2O^2 = H^2Cl^2 + SnO^2$ dépôt blanc.

sol. dans HCl

$Sn + NO^5 = SnO^2$ (acide stannique)

différence cor. et se décompose par KO

Donc	1) SnO²	2) NO⁵ + Sn / SnO² sol. dans acide	
ClH	sol	insol	
NO⁵	sol	insol	
SO³	sol	insol	
KOHO	sol	insol	

1) $SnO^2 KO$

2) $5(SnO^2) KO$

ou Sn^5O^{10}

ou acide métastannique.

Musculus a trouvé entre SnO^2 et Sn^5O^{10}

SnO^2 Sn^2O^4 Sn^3O^6 Sn^4O^8 Sn^5O^{10} .. Sn^7O^{14}

Le bioxyde d'étain s'obtient encore (Daubrée)

Vap. d'HO + $SnCl^2$ = cristaux SnO^2

liq. de Libav.

qui est dimorphe avec celle de la nature

courte ébullition. b. En chauffant à 250° ce SnO noir il augmente de volume, décrépite et devient olivâtre. c. Si l'on précipite SnCl par AmO en excès et que l'on fasse bouillir quelques secondes le précipité obtenu, en ayant soin de maintenir un excès d'AmO et qu'enfin on fasse évaporer une petite quantité du liquide tenant le précipité en suspension, on verra celui-ci prendre une belle couleur rouge vermillon.

La variété olivâtre semble la plus stable, c'est en celle-ci que tendent toujours à se transformer les 2 autres.

Sel Stanneux — Le protochlorure SnCl s'obtient en attaquant Sn par HCl bouillant, 2. en exposant à l'air de la grenaille d'étain humectée d'HCl et enlevant de temps en temps au moyen d'un peu d'eau le SnCl formé.

Les liqueurs soumises à l'évaporation donnent des cristaux de SnCl hydraté, à saveur désagréable, à saveur styptique, se dissolvant sans altération dans une petite quantité d'eau, se décomposant sous l'influence d'un excès en oxychlorure insoluble SnO.SnCl et en hydrochlorate de chlorure soluble (HCl. SnCl)

SnCl est transformé rapidement par l'O de l'air en $SnO^2 + SnCl^2$, aussi doit-il être considéré comme un réducteur par excellence; ainsi il réduit le bichromate potassique et le fait passer à l'état de sel de Cr^2O^3 ; ainsi il réduit les sels ferriques à l'état de sels ferreux $SnCl + Fe^2Cl^3 = SnCl^2 + (FeCl)^2$

Et en effet une pareille dissolution ne donnera plus trace de coloration rouge avec $Sly.KS$ et donnera un précipité blanc avec le cyanure rouge; il réduit les sels mercuriques: ainsi il réduit HgCl avec formation de précipité blanc de calomel Hg^2Cl sous l'influence de l'ébullition, la réduction peut

ramène alors jusqu'à Hg métallique, en présence d'une proportion suffisante de SnCl.

Quand on traite le NO^5AgO par du SnCl, il se passe une action double, le précipité qui se forme est un mélange d'AgCl (provenant d'une double échange entre une portion de NO^5AgO et une quantité corresp^te de SnCl) et d'Ag métallique (provenant de la réduction du reste du sel d'argent). Il suffit de traiter ce précipité par AmO qui dissout AgCl et fait apparaître le précipité d'Ag. métallique.

Pour faire apparaître immédiatement le précipité d'Ag. métallique et prouver ainsi qu'il y a bien réduction, il suffit de faire agir SnCl sur $AgO.NO^5$ en présence d'un excès d'AmO et de NO^5HO. La présence de NO.HO détermine une oxydation rapide de SnCl en raison même de son affinité pour SnO^2, il se forme de cette oxydation, il devient donc l'acide stannique; l'AmO de son côté dissout les faibles proportions d'AgCl qui peuvent se former et le précipité qui se forme dans ces conditions sera uniquement formé d'Ag métallique.

SnCl décompose de même SO^2 en formant des produits variables selon les proportions des corps qui se trouvent en présence: a. Si SnCl est en grand excès, la réduction est complète et on obtient un dépôt brun de sulfure stanneux

b/ si la proportion de SO^2 est un peu plus forte on obtient un dépôt jaune de bisulfure SnS^2, la liqueur commence à devenir jaune.

c. Si le SO^2 est en excès, le dépôt est complètement blanc et constitué par du SnO^2.

Pour obtenir le bichlorure d'étain, on part d'une ... de SnCl + 2Aq. que l'on soumet à l'action d'un courant de Cl. On peut aussi y arriver en traitant Sn par l'eau régale; par concentration de la liqueur on obtient



Sn S pp^té par AmS et dissous dans AmS sulfuré
qui donne SnS^2 qui reste dissous et + HCl ajouté

$$\left.\begin{matrix} SnS \\ AmS \\ SnSS \\ AmS \end{matrix}\right| + HCl = \begin{matrix} SnS^2 \\ \downarrow \text{ rouge et pas orange} \end{matrix}$$

$$\left.\begin{matrix} HgCl \\ HgCl \end{matrix}\right| + SnCl = SnCl^2 + Hg^2Cl \text{ qui avec } SnCl = SnCl^2 + Hg^2$$

de mixture de SnCl hydraté. Pour avoir $SnCl^2$ anhydre ou liqueur fumante de Libavius, il faut faire agir à chaud Cl sur Sn ou distiller un mélange de 1p. de Sn en limaille et 5 de HgCl.

Pour préparer SnS^2 ou Or Mussif on mêle 7 part. de fl. de soufre 6p. d'AmCl et un amalgame formé de 12 p. de Sn et 1 de mercure. On chauffe gradual^t le mélange dans un bain de sable, on sent il s'effet d'une volatilisation, il vient se condenser dans le col un produit fort complexe (AmCl, S. SnCl. HgS). SnS^2 reste dans le fond sous forme de masse écailleuse à lames micacées grasses au toucher, d'une couleur jaune d'or tirant sur le bronze.

Réactions des Sels Stanneux.

HS, ppté brun foncé de SnS, soluble dans AzO^5HO, dans HCl bouillant; AzO^5HO bouillant le convertit en SnO^2 insoluble. SnS est insoluble dans AmS incolore pur, mais il se dissout en totalité dans un AmS coloré en jaune, renfermant par suite un excès de S; en effet sous l'influence de cet excès de S, SnS devient SnS^2 très soluble dans AmS. Si à cette dissolution dans AmS impur, on ajoute HCl, on obtient un ppté mélangé de SnS^2 et de soufre en excès par suite de la décomposition de ce même excès d'AmS qui les avait maintenus tous deux en solution.

$KO.CO^2$ pur, ppté blanc de SnO.HO, insoluble dans un excès. ($AmO.CO^2$ idem.)

KO.HO ppté blanc de SnO.HO soluble dans un excès de ppitant. Si l'on fait bouillir cette dissolution, on obtient un dépôt noir ou noir brunâtre de Sn métallique, qq. fois cristallin, une partie de SnO passant à l'état de SnO^2 qui

Réducteurs

Le Sublimé = Hg^2Cl réducteur

Au^2Cl^3 = $Au^2O\,SnO^2$

Sel ferrique = Chl. ferreux

[illegible] = [illegible] réduit d'abord [illegible]

Borax et sel de Ph = perle blanche

Pb, Ag, Hg^2, Hg, Bi, Cd, Cu

reste dans la solution à l'état de SnO^2KO. ($Sn^2O^2 = Sn + SnO^2$)

~~[illegible]~~ KI ppté ~~[illegible]~~ cas ~~[illegible]~~ jaune si la liqueur est neutre; orange si elle est alcaline.

Cyanure jaune. Ppté blanc

" rouge Ppté jaunâtre.

Chlorure d'or, formation de pourpre de Cassius, brun rougeâtre si la solution est très concentrée, simple coloration rouge brun si la liqueur est étendue. On est encore assez peu d'accord sur la composition du pourpre de Cassius, qui d'ailleurs varie un peu suivant le mode de préparation, quoiqu'il en soit, il paraît être un stannate double de protoxyde d'or et d'étain ($SnO^2 Au^2O + SnO^2 SnO$.

Séparation des Métaux du 5e Groupe.

(Comme l'étain appartient tout autant au 6e groupe qu'au 5e nous le renverrons pour la séparation des métaux du 6e groupe, d'un autre côté nous omettrons le Palladium qu'on ne rencontre que très rarement dans cette dissolution métallique.) (Pd)

1° Pb / Ag } Supposons ces 7 métaux à l'état de nitrates, alors en traitant la dissolution par SO^4H après l'avoir additionnée d'une quantité considérable d'alcool, tout le Pb sera précipité à l'état de PbO,SO^3 insoluble dans l'eau alcoolisée. La liqueur filtrée renfermera l'excès de SO^4H et la totalité de l'Ag qui sera ppté par HCl à l'état d'AgCl.

2 Pb. / Ag } traiter la dissolution par HCl ou NaCl (en prenant soin de ne pas en employer un excès) les 2 métaux sont pptés à l'état de chlorures.

(X) 4/ $\left.\begin{matrix} AgO \\ HgO \end{matrix}\right\} + SH + NO^3 = \frac{Sol}{SHg\ insol.}$

X $\left.\begin{matrix} ClHg \\ ClCu \end{matrix}\right\} + \underset{HS}{CyK} = \frac{SHg + SAmO \cdot \{NO^5\}}{CyCuCyK + NO^5 \cdot HO}$

3/ $\left.\begin{matrix} ClHg \\ ClCu \end{matrix}\right\} + PO^3 = \frac{ClHg^2}{ClCu}$ car $\left.\begin{matrix} PO^3 + ClHg \\ HO \\ PO^5 \quad ClHg \\ HO \end{matrix}\right\} = \begin{matrix} ClHg^2 \\ 2ClH \\ ClHg^2 \end{matrix}$

X $\left.\begin{matrix} ClHg \\ ClCu \end{matrix}\right\} + \bar{T}NaO = \frac{Hg^2Cl}{Cu}$

$\left.\begin{matrix} Pb \\ Ag \end{matrix}\right\} + SO^3HO + alcool$ ou $SO^3NaO = \frac{Pb}{Ag\ sol.}$ car excès de sulfate

$\left.\begin{matrix} Pb \\ Ag \end{matrix}\right\} + HCl = \left.\begin{matrix} PbCl \\ AgCl \end{matrix}\right\} + AmO = \frac{AgCl\ sol.}{PbO \cdot insol}$ car $\begin{matrix} ClPb \\ 3PbO \end{matrix}$

1/ $\left.\begin{matrix} Ag \\ Hg \end{matrix}\right\} + ClH = \begin{matrix} HgCl \\ AgCl \end{matrix} + AmO = \frac{AgCl\ sol}{\left.\begin{matrix} Hg^2Cl \\ Hg^2O \end{matrix}\right\} \rightarrow}$

2/ $\left.\begin{matrix} AgO.NO^5 \\ Hg^2O.NO^5 \end{matrix}\right\} + ~~HO^5~~ = \left.\begin{matrix} HgO.NO^5 \\ AgO.NO^5 \end{matrix}\right\} + HCl$ et Am $= \frac{HgCl \rightarrow}{AgCl}$

3/ $\left.\begin{matrix} AgO.NO^5 \\ Hg^2O.NO^5 \end{matrix}\right\} + KCy + HS = \frac{AgCy\ sol.}{HgS\ insol.}$ (X)

$\left.\begin{matrix} PbO \\ Hg^2O \end{matrix}\right\} + KO.HO = \dfrac{PbO.HO \text{ blanc}}{Hg^2O.HO \text{ noir}} \Big\} + \underset{\text{excès}}{KO.HO}\ \dfrac{Hg^2O.HO}{PbO.KO \text{ sol.}}$

plombite de KO

1) $\left.\begin{matrix} PbO \\ HgO \end{matrix}\right\} + KO.HO = \dfrac{HgO.HO \text{ jaune rouge}}{PbO.HO \text{ bl.}} \Big\} + \underset{\text{excès}}{KO.HO} - \dfrac{HgO.HO}{PbO.KO \text{ sol.}}$

2) $\left.\begin{matrix} PbO \\ HgO \end{matrix}\right\} + KCy = \dfrac{Pb\,Cy}{Hg\,Cy} + HS = HgS$

1) $\left.\begin{matrix} PbO \\ CuO \end{matrix}\right\} + HCl = \dfrac{PbCl}{CuCl}$ liq. pas trop acide } 2) $\left.\begin{matrix} PbO \\ CuO \end{matrix}\right\} + \underset{\text{excès}}{KCy} = \dfrac{PbCy}{CuCy}$

$\left.\begin{matrix} PbO \\ Bi^2O^3 \end{matrix}\right\} + HCl = \dfrac{PbCl}{Bi^2Cl^3}$

$\left.\begin{matrix} PbO \\ CdO \end{matrix}\right\} + KCy = \dfrac{PbCy \text{ insol. dans l'eau}}{CdCy \text{ sol. dans l'eau}}$

$Ag + HgO$ = pptés par HCl

1) $\left.\begin{matrix} HgCl \\ CuCl \end{matrix}\right\} + KCy = \dfrac{HgCy \text{ sol dans HO et dans KCy}}{CuCy \text{ sol dans KCy}} \Big\} + HS = \dfrac{HgS}{CuCy.KCy \text{ sol}}$

2) $\left.\begin{matrix} HgCl \\ CuCl \end{matrix}\right\} + C^2HNaO^4 + HCl = \dfrac{Hg^2Cl}{CuCl}$ (ac. Fo réduct.; $HgCl = Hg^2Cl$) 3) V. p. préc.

$\left.\begin{matrix} Ag \\ Cu \end{matrix}\right\} + ClH = \dfrac{ClAg \rightarrow}{CuCl}$

1) $\left.\begin{matrix} NO^5Ag \\ NO^5Bi \end{matrix}\right\} + KCy\ \dfrac{AgCy}{BiCy} \downarrow$ } 2) $\left.\begin{matrix} Ag \\ Bi \end{matrix}\right\} + HCl = \dfrac{AgCl \rightarrow}{BiCl}$

$\left.\begin{matrix} Ag \\ Cd \end{matrix}\right\} + CyK + HS = \dfrac{CdS}{AgCy \text{ sol}}$ 3) $\left.\begin{matrix} Ag \\ Bi \end{matrix}\right\} + KCy + HS = \dfrac{AgCy}{BiS \rightarrow}$

AgCl est soluble dans AmO; PbCl sous l'influence d'AmO se transforme en oxyde insoluble dans AmO.

1° $\left.\begin{matrix} PbO \\ Hg^2O \end{matrix}\right\}$ + KO.HO $\left\{\begin{matrix} \text{ppté blanc de PbO.HO} \\ \text{ppté noir de } Hg^2O.HO \end{matrix}\right.$ } Un excès de KO.HO redissout la totalité du PbO.HO à l'état de plombite alcalin; Hg^2O est insoluble.

2° $\left.\begin{matrix} PbO \\ HgO \end{matrix}\right\}$ a + KO.HO $\left\{\begin{matrix} \text{ppté blanc de PbO.HO soluble dans KO.HO en excès} \\ \text{ppté jaune rougeâtre de HgO.HO insoluble dans un excès} \end{matrix}\right.$

$\left.\begin{matrix} PbO \\ HgO \end{matrix}\right\}$ b + KCy $\left\{\begin{matrix} \text{ppté blanc de PbCy insoluble} \\ \text{la solution filtrée renferme la totalité du Hg en partie à} \end{matrix}\right.$ l'état d'HgCy; Hg que HS en pptera ensuite à l'état d'HgS noir.

$\left.\begin{matrix} PbO \\ CuO \end{matrix}\right\}$ a $\Big\{$ Si la liqueur n'est pas trop acide, HCl en pptera la totalité du Pb à l'état de PbCl, le Cu restant en dissolution.

b. $\Big\{$ Le KCy y donne un ppté de PbCy insoluble dans un excès de KCy, tandis que le CuCy est soluble en totalité dans un excès de cyanure alcalin.

$\left.\begin{matrix} PbO \\ Bi^2O^3 \end{matrix}\right\}$ a + HCl $\left\{\begin{matrix} \text{Dépôt de PbCl} \\ \text{le Bi restant en dissolution.} \end{matrix}\right.$

$\left.\begin{matrix} PbO \\ CdO \end{matrix}\right\}$ b + KCy en excès $\left\{\begin{matrix} \text{les 2 métaux sont pptés à l'état de cyanure;} \\ \text{PbCy insoluble dans un excès, CdCy au contraire soluble.} \end{matrix}\right.$

Les sels d'Argent et Mercureux peuvent être séparés en thèse générale de tous les autres métaux de ce groupe autres que Pb, au moyen de HCl qui pptera et Ag et Hg^2 à l'état de chlorures insolubles.

1° $\left.\begin{matrix} HgCl \\ CuCl \end{matrix}\right\}$ a + KCy ; formation de 2 cyanures, HgCy soluble dans l'eau et dans KCy. et CuCy soluble égal.t dans KCy. la solution traitée par HS

laisse déposer un ppté noir d'HgS, tandis que le cyanure double de cuivre et de potassium n'est pas ppté; filtrant la liqueur, évaporant à sec, puis calcinant nous dissoudrons le résidu CuO dans NO^5HO à l'état de NO^5CuO qui nous fournira les réactions des sels cuivriques.

b) Si à cette dissolution de $HgCl + CuCl$ nous ajoutons du formiate de soude et du HCl et que nous maintenions le mélange à 60°, par suite de l'action du HCl sur C^2HNaO^4, il y aura mise en liberté d'acide $C^2H^2O^4$ qui, agissant comme corps réducteur sur $HgCl$ le transformera en Hg^2Cl insoluble, le Cu restant dans la solution, il nous suffira de filtrer, puis de traiter la liqueur par HS pour en ppter du CuS.

$HgCl$ { KCy donnera dans une neutre solution un ppté de Bi^2Cy^3
Bi^2Cl^3 } insoluble dans un excès de KCy; $HgCy$ au contraire est tout aussi soluble que $HgCl$ et reste donc en dissolution.

$HgCl$ { L'ammoniaque donnera d'une part un ppté de $CdOHO$ soluble
$CdCl$ } en totalité dans un excès d'AmO, d'un autre elle pptera la totalité du mercure à l'état de chloramidure de mercure

CuO { Le KCy pptera tout le Bi à l'état de Bi^2Cy^3 insoluble dans un
Bi^2O^3 } excès de KCy; le $CuCy$ au contraire étant soluble dans KCy

$CuCl$ { Un excès de KCy redissoudra parfaitt les pptés de $CuCy$ et $CdCy$,
$CdCl$ } qui se seront d'abord formés, mais si nous traitons cette nouvelle dissolution par HS nous en pptons le Cd à l'état de CdS; le Cu restant en dissolution à la faveur de l'excès de KCy.

On peut aussi se servir du CO^2AmO qui redissout totalt le ppté de $CuOCO^2$

1/ $\left.\begin{matrix} HgCl \\ BiCl^3 \end{matrix}\right\}$ + $\bar{T}NaO$ 60° + HCl = $\frac{Hg^2Cl}{Bi^2Cl^3}$ +HS

2/ $\left.\begin{matrix} HgCl \\ Bi^2Cl^3 \end{matrix}\right\}$ + KCy = $\frac{Bi^2Cy^3}{HgCy}$

$\left.\begin{matrix} HgCl \\ CdCl \end{matrix}\right\}$ + AmO = $\frac{HgCl.AzH^3}{CdO.HO}$ | 2/ $\left.\begin{matrix} HgCl \\ CdCl \end{matrix}\right|$ + PO^3 = $\frac{Hg^2Cl}{CdCl}$ + HS

$\left.\begin{matrix} CuCl \\ Bi^2Cl^3 \end{matrix}\right\}$ + KCy ~~+HS~~ = $\frac{Bi^2Cy^3}{CyCu}$ + HS | 3/ $\left.\begin{matrix} HgCl \\ CdCl \end{matrix}\right|$ + $\bar{T}NaO$ 60° = ; $\left.\begin{matrix} CuCl \\ Bi^2Cl^3 \end{matrix}\right|$ + AmO = $\frac{Bi^2O^3 HO}{CuO}$

1/ $\left.\begin{matrix} CuCl \\ CdCl \end{matrix}\right\}$ + KCy = $\left.\begin{matrix} CuCy \\ CdCy \end{matrix}\right\}$ sol dans l'excès + HS = $\frac{CdS}{CuCl.KCy}$

2/ $\left.\begin{matrix} CuCl \\ CdCl \end{matrix}\right\}$ + CO^2.AmO = $\frac{CdO.CO^2}{CuO.AmO}$

1/ $\left.\begin{matrix} Cu \\ Bi \\ Cd \end{matrix}\right\}$ + CyK = $\frac{Bi^2Cy^3}{Cu \; Cd}$ | 2/ $\left.\begin{matrix} Cu \\ Bi \\ Cd \end{matrix}\right|$ CO^2.AmO = $\frac{BiO^3 \; CdOCO^2}{CuO}$

$\left.\begin{matrix} Hg \\ Cu \\ Bi \\ Cd \end{matrix}\right|$ + CyK $\frac{Bi^2Cy^3}{Cu \; Hg \; Cd}$

Bi^2Cl^3 } + KCy = $\frac{BiCy^3}{CdCy}$ | $NO^5Bi^2O^3$ / NO^5Cd } + Am O = $\frac{Bi^2O^3}{CdO\,NO^5}$

$PbNO^5$ / Hg – / Cu – } + KCy = $\frac{PbCy}{HgCy \text{ sol dans HO ...}}$

CuCy sol dans KCy ...

PbO / Bi^2O^3 / CdO } + KCy $\frac{PbCy,\ Bi^2Cy^3}{CdCy}$

1/ HgCl / CuCl / BiCl } + KCy = $\frac{Bi^2Cy^3}{Cu,\ Hg}$

AgO / HgO / CdO } + HCl $\frac{AgCl}{HgCl,\ CdCl}$

2/ Hg / Cu / Bi } + CyK + HS = $\frac{S\,Hg}{}$

3/ Hg / Cu / Bi } + PO^5 $\frac{Cl\,Hg^2}{}$

CuCl / Cl^3Bi^2 / PO^5 } + CyH = ...

1/ Pb / Hg / Cu / Bi } + SO^3 ... / HCl + Alcool $\frac{PbO.SO^3}{Hg,\ Cu,\ Bi}$

Hg / Cu / Cd } + CyH } sol 3 + HS $\frac{HgS,\ CdS}{}$ } + NO^5 ...

CyCu.CyK

HgS / CdS } + AmS / KO $\frac{CdS}{HgS \text{ sol}}$

2/ Pb / Hg / Cu / Bi } + KCy = $\frac{PbCy,\ Bi^2Cy^3}{HgCy,\ CuCy}$

Hg^2 / Pb / Hg / Ag / Bi } + HCl = $\frac{AgCl,\ PbCl,\ HgCl + Hg^2Cl}{Bi^2Cl^3}$ } + Am O = $\frac{PbO,\ Hg^2Cl,\ \text{HgCl}}{AgCl}$ + NO^5 / + KCy = $\frac{Hg,\ PbCy}{HgCy,\ HgCy}$

d'abord formé, avec production d'une liqueur bleue, $CdOCO^2$ au contraire est insoluble dans CO^2 Amo.

Bi^2Cl^3 } Le KCy précipite Bi^2Cy^3 dans le redissoudre; CdCy au contraire
CdCl } est soluble dans un excès de KCy

Pb } Un excès de CyK n'y précipitera que le Pb à l'état de PbCy.
Hg } insoluble dans un excès de CyK. HgCy est soluble dans l'eau
Cu } et CuCy l'est dans un excès de KCy.

PbO } Un excès de KCy ne redissoudra que le CyCd (cette solution sera
Bi^2O^3 } après filtration précipitée à l'état de CdS par HS) PbCy et Bi^2Cy^3 l'un
CdO } et l'autre insolubles dans KCy resteront sur filtre.

AgO
HgO } L'acide chlorhydrique ne précipitera que Ag à l'état d'AgCl;
CdO } le mercure et le cadmium resteront en dissolution.

Pb } On peut profiter de l'insolubilité de SO^3 PbO ou de PbCl, traiter
Hg } par conséquent la solution préalabl^t alcoolisée par SO^4H
Cu } ou HCl, la liqueur filtrée renfermera Hg + Cu + Bi.
Bi } On peut aussi traiter la solution par un excès de KCy et filtrer, sur filtre il restera PbCy et Bi^2Cy^3 insolubles dans un excès de KCy. En solution nous avons HgCy et CuCy.

Pb } Nous commençerons par traiter cette solution par HCl qui donnera
Hg
Hg^2 } un précipité de PbCl + Hg^2Cl + AgCl. Ce précipité recueilli sur filtre et lavé
Ag } à l'eau distillée, puis délayé dans de l'eau avec addition d'ammoniaque
Bi } AgCl entrera en dissolution, PbCl sera transformé en PbO insol. dans Amo. Hg^2Cl restera égal^t insoluble. Ce nouveau précipité on le transforme

en nitrates, puis q. un excès de HCl, retirera de la solution le PbCl mol. dans HCl; de plus HCl transformera le sel mercureux en cyanure mercurique avec précipitation de Hg métallique. $Hg^2O.NO^5 + HCl = HgCl + NO^5HO + Hg$ Comme preuve de la présence d'un sel mercureux dans notre solution primitive nous aurons donc: 1° le ppté de Hg métallique par action de HCl sur les nitrates. 2° la présence de HgCl dans notre solution filtrée et débarrassée ainsi de la totalité du plomb à l'état de PbCl, présence que nous reconnaîtrons au ppté de HgS produit par addition de HS. Reste à reconnaître la présence du Pb dans le ppté que HCl a déterminé dans notre solution de nitrates; ce ppté, nous le calcinerons de manière à volatiliser Hg métallique. Par cette calcination PbCl de son côté sera décomposé et nous fournira (en fin de compte) un mélange de PbO et de Pb métallique, dont la dissolution nous fournira les caractères des sels de plomb.

Des Sels Stanniques.

SnO = cassitérite dur et cristt. et ZnS est clivable

Le $SnCl^2$ se décompose au contact d'un grand excès d'eau en formant du SnO^2 et du HCl. $SnCl^2 + 2HO = SnO^2 + 2HCl$, une partie plus ou moins considérable de $SnCl^2$ reste en dissolution à la faveur de l'HCl ainsi formé.

Leurs Caractères.

HS. Ppté jaune clair, dont la teinte rappelle à peu de chose près la teinte de CdS; soluble avec la plus grande facilité dans AmS, se ppte à nouveau de cette solution à l'état SnS^2 par les acides (HCl p. ex.)

CO^2KO; CO^2AmO, $2CO^2KO.HO$ ppté blanc de bioxyde d'étain facilt.

	SO3	ClH
Pb	Pb	
Ag		Ag
Hg2		Hg2
Hg		
Bi		
Cu		
Cd		

Il faut laver avec HO
le ppté de Ag par HCl
car si Am O = ppté.

L. Pb + HCl dissous, + HS étendu — ppté un noir mais rouge (Sb)

$SnO^2 + ClH = SnS + HS$
Cl Sn
Cl H

Sn^2Cl^3 réduit l'or ppté bleu ou violet du cassius

1 peu $Cl^3Au^2 + SnO \; SnO \;\; S^2O^3$
O^2O

$Au^2O^2 \cdot Sn^2O^3$
$3(Sn^2O^3) + Au^2$

$Cl^3Au^2 + SnO$
$OOO \cdot SnO = SnO^2 \; SnO^2 + Au^2O$

Pr. les prod. on a donné des formules (Pourpre de Cassius)

5. Sn — Cl Sn
2. Sn — Cl^2Sn
0.5 Am
50. Am O

20 p. PbO
1 · SiO^3
+ Bore

soluble dans $KO \cdot HO$

$KO \cdot HO$ ppté blanc soluble dans un excès de $KO \cdot HO$. Mais comme le stannate de potasse qui se forme dans ce cas est insoluble dans un excès de $KO \cdot HO$, on ne tarde pas à voir paraître du trouble, dû à la précipitation de SnO^2HO, mais ce trouble disparaît immédiat^t pour peu qu'on étende d'eau la liqueur.

Amm. Ppté blanc de SnO^2HO en partie soluble dans un excès

$PO^5 2NaO HO$. Ppté peu apparent, ne se formant que lentement dans une liqueur très acide, soluble dans HCl et $KO \cdot HO$.

Cyanure jaune. Liqueur généralt bleuâtre par suite des grands excès d'acide, laissant précipiter, au bout d'un certain temps, un dépôt gélatineux. C. j. + Stanneux = blanc

Idem avec le Cyanure rouge. — Cy. j. ppté blanc

Au chalumeau, sur le charbon, dans la flamme intérieure, avec du CO^2NaO et un peu de borax ou avec un mélange de CO^2NaO et de KCy les sels d'étain donnent des globules métalliques d'étain, sans que le charbon se recouvre d'aucun enduit.

Cette réaction qui est indiquée comme caractéristique des sels d'étain, est pour les sels stanniques une des plus difficiles à mener à bonne fin et qui demandent de la part de l'opérateur le plus d'habileté et d'expérience.

L'étain forme, comme nous l'avons dit, la transition entre le 5e et le 6e groupe.

Sixième Groupe.

Ce groupe caractérisé par la solution de ses sulfures dans un excès d'AmS. renferme les métaux suivants: l'antimoine, l'or, ~~l'étain~~, le platine.

De l'Antimoine.

L'antimoine existe dans la nature à l'état de sulfure cristallisé sous forme d'aiguilles prismatiques plus ou moins volumineuses, douées d'un grand éclat métallique. Ce sulfure naturel n'est jamais pur, il est toujours associé à des sulfures de fer, de cuivre, de plomb et toujours accompagné de sulfure d'arsenic en proportions variables. Comme gangue nous trouvons tantôt du quartz, tantôt du $BaO.SO^3$, tantôt du CO^2CaO.

Métallurgie.

On commence par séparer le minerai de sa gangue, à cet effet

1° On chauffe le minerai dans de grands creusets à fond percé, le sulfure entre en fusion, sort par les ouvertures du fond et tombe dans un récipient inférieur; la gangue infusible reste dans le creuset. Le produit ainsi obtenu peut être désulfuré par du fer; dans ce but on le mêle avec de l'éponge de fer (obtenue en réduisant par du CO des minerais riches) et on chauffe le mélange dans un four à flamme sous une couche de poussière de charbon; cette réduction se fait sans doute à une temp. relativ. basse, mais comme le sulfure de fer a lui-même une densité considérable, la séparation de Sb et de FeS est loin de se faire nettement; pour 100 Sb^2S^3 on prend ord. 42 Fe.

2° Le plus souvent le minerai débarrassé de sa gangue est grillé au four

Stibine = SbS^3 + As.

Panabase Sb^2S^3 + 8 CuS + 4 PbS + As.

1) Enlever S et dont le Sulfure a Deutéro... = fe S; il faut ... CO^2NaO
{C + ou $NaOSO^3$ = NaS + feS} / Sb

Il y a encore Pb, Cu et AsS^3

Pb, Cu, Sb, As | + $NaO.CO^2$ calciné = $NaO.AsO^5$, PbO, CuO, Sb, 1/... {Cu, Pb} Dure ... pur

2) Poudre d'Algaroth SbO^3 + C + $NaOCO^2$ = Sb (Wittstein)

3) Berzelius: $4\ Sb^2S^3$, $4\ \bar{T}KO$, $1\ NO^5KO$ | 4/ AsO^5NaO: $8\ Sb^2S^3$, $8\ NaOCO^2$, $1\ C$, AsO^5NaO | 5/ Sb^2S^3, Cy/..., Cy K

6/ Woehler Sb^2S^3, CO^2NaO, NO^5KO

Au chalumeau = fleurs argentines d'antimoine

Oxydes – 1) Sb^2Cl^3 H^3O^3 / Sb^2Cl^3 H^3O^3 / Sb^2Cl^3 } = Sb^2O^3 / Sb^2O^3 / Cl^3Sb^2

ni + $NaO.CO^2$ = Sb^2O^3 / Sb^2O^3 / Sb^2O^3 / ClNa

2/ Sb^2Cl^3 + NO^5 étendu = oxyde d'antim

3/ Sb + Nitre + 2 Sulfate de KO = Sb^2O^3
calciné

$$Sb + NO^5.KO + 2\,SO^3KO = Sb^2O^3$$

Acide antimonique Sb^2O^5 (Sb + NO^5 fort)

Ac. antimonieux Sb^2O^4 (Sb^2O^3 + Sb^2O^5)

Ac. antimonique par la chaleur

$$Sb^2O^5 = Sb^2O^4 + O$$

L'oxyde d'antim. forme des sels

$3NO^5.Sb^2O^3$ ou $1NO^5.Sb^2O^3$

pour $3SO^3.Sb^2O^3$ $1SO^3$ Sb^2O^3

Péligot les rapproche des sels d'urane

$$(Ur^2O^2)O.NO^5 = (Sb^2O^2)O + NO^5$$

à résoudre où il s'oxyde en partie et passe à l'état d'oxysulfure.
Ce grillage a un autre avantage celui de volatiliser la plus grande partie d'AsS^3 à l'état d'AsO^2.

Le produit du grillage est pulvérisé, puis mélangé avec 1/5 de charbon préalablement imbibé d'une dissolution concentrée de CO^2NaO; et on le calcine dans des creusets. L'As passe à l'état d'AsO^3NaO ou d'AsO^5NaO; une partie de l'antimoine passe aussi à l'état de SbO^3NaO; ces différents sels, joints à un peu de NaS et à l'oxysulfure d'antimoine non décomposé constituent les scories (crocus metallorum) qui recouvrent le culot métallique (Régule d'Antim.). Ce culot est enfin fondu dans un creuset de terre après l'avoir mélangé intimement à $1/10^e$ de son poids de nitre. Sb se réunit alors sous la forme d'un culot à très petites lames cristallines, structure qui donne à ce corps est une garantie de pureté.

§3 Le procédé Liebig consiste à chauffer le minerai avec du NaS ou mieux avec un mélange de $NaO.SO^3$ et de C. Dans ce cas As passe à l'état de sulfarséniure sodique qui reste dans la gangue. Sb^2S^3 se trouve réduit à l'état métallique et à la surface du culot métallique on voit surnager une scorie constituée par AsS^3NaS, par un excès de NaS et par le FeS contenu dans le Sb^2S^3.

Pour débarrasser ce culot métallique des restes d'As qu'il peut encore contenir, on le fait fondre dans un creuset avec du CO^2NaO et une certaine quantité de minerai Sb^2S^3, à l'aide d'une température élevée; il se formera par suite d'une réaction entre $NaO.CO^2$ et Sb^2S^3 du Sb

métallique et de NaS, en outre As se transformera ensuite en NaS^3 qui restera en combinaison avec une partie du NaS et on l'aura ainsi (à l'état de sulfarseniate sodique du NaS et l'arsé de CO^2NaO la scorie. Le nouveau régule ainsi obtenu est soumis à un certain nombre de fusions successives avec de nouvelles quantités de CO^2NaO et on finira ainsi par obtenir un antimoine pur d'As, présentant une structure granuleuse, cristalline (quand Sb renferme des portions tant soit peu appréciables d'As, il présente une surface lisse).

4 On peut obtenir directement un Sb. Métal. pur d'As et de Pb en réduisant au moyen du charbon Sb^2O^3 obtenu en lavant avec une eau alcaline de l'oxychlorure d'antimoine ou poudre d'Algaroth.

5 On y arrive encore par calcination de l'émétique.

Sb^2Cl^3 Dans la préparation de HS au moyen du Sb^2S^3 on obtient du chlorure d'antimoine plus ou moins pur. Il est en effet dissous dans l'eau à la faveur d'un excès d'HCl et avec lui sont dissous les PbCl, CuCl, FeCl. (quant à AsS^3 qui se trouvait dans Sb^2S^3, il n'a point été décomposé par HCl dans ces conditions. On commencera par évaporer la dissolution aqueuse pour chasser l'eau et l'excès d'acide, on détermine ainsi la précipitation du PbCl corps peu soluble et qui se dépose au fur et à mesure de la concentration de la liqueur, CuCl et FeCl restent en dissolution. On pousse l'évaporation jusqu'à apparition de fumées blanches provenant des vapeurs de Sb^2Cl^3 et indiquant que ce corps a atteint un degré de concentration convenable, à ce moment, on

Tartre Stibié!

$2\bar{T}.2KO + Sb^2O^3$ à basse acidité

$\bar{T}\bar{T}$ [KO Sb^2O^3] insol.

[$\bar{T}\bar{T}$ KO Sb^2O^3] crist —

$\bar{T}\bar{T}$ KO Sb^2O^3 liquide gomme ppté par Alcool.
qui avec acide T = émétique

$$\begin{matrix} C \\ H \\ K \end{matrix}\Big| O^4 \qquad \begin{matrix} C \\ H \\ K \end{matrix}\Big| O^4 \qquad \begin{matrix} C \\ H \\ K \end{matrix}\Big| O^4$$

$$\begin{matrix} Sb^2O^2 \\ H \end{matrix}\Big| O^2 \qquad \begin{matrix} Sb^2O^2 \\ H \end{matrix}\Big| O^2 \qquad \begin{matrix} Sb^2O^2 \\ H \end{matrix}\Big| O^2$$

$$\begin{matrix} Sb^2O^2 \\ K \end{matrix}\Big\} O^2$$

Réact. Sivementé + HS = 0
Saccharide = ppté rouge

Réduction = Avec $2CrO^3KO$ =.

Sb^2O^6

$\bar{T}\bar{T}.Sb^2O^2KO$
CrO^3KO
CrO^3 } = Solution verte + Ac. antimonique + acide formique —

(Hugo Schiff) $\bar{T}\bar{T}Sb^2O^2KO + 2CrO^3KO = \bar{T}\bar{T}Cr^2O^3KO$
tartrate double de Cr/KO

$$\begin{matrix} \bar{T} \\ Sb^2O^2 \\ K \end{matrix}\Big| O^4 \quad \begin{matrix} \bar{T} \\ Sb^2O^2 \\ K \end{matrix}\Big| O^4 \quad \begin{matrix} Cr^2O^2O^2 \\ Cr^2O^2O^2 \\ K^2 \end{matrix}\Big| \begin{matrix} O^2 \\ O^2 \\ O^2 \end{matrix} \quad = \quad \begin{matrix} \bar{T} \\ Cr^2O^2 \\ K \end{matrix}\Big| O^4 \quad \begin{matrix} \bar{T} \\ Cr^2O^2 \\ K \end{matrix}\Big| O^4 \quad + \quad \begin{matrix} Sb^2O^2 \\ O^2 \\ O^2 \\ K^2 \end{matrix}\Big| \begin{matrix} O^2 \\ O^2 \\ O^2 \end{matrix}$$

535 [illegible] 2 E_q.

$\overline{T}$ Sb^2O^2 ~~Sb^2K~~ | O^4 — $\overline{T}$ Sb^2O^2 K | O^4 — $\overline{T}$ Sb^2O^2 K | O^4 — $\overline{T}$ Sb^2O^2 K | O^4

$Cr^2O^2O^2$ $Cr^2O^2O^2$ K^2 | O^2 O^2 O^2 — $+\ Sb^2O^2O^2$ $Sb^2O^2O^2$ K^2 | O^2 O^2 O^2

Réduit Au^2Cl^3 = Au^2

étante la liqueur dans une cornue munie de son récipient et on distille.
$SbCl^3$ passera pur et $CuCl + FeCl$ resteront comme résidus. $SbCl^3$ ou
Beurre d'Antimoine possède une consistance butyreuse, il est blanc grisâtre,
cristallise en tétraèdres, fond à une chaleur modérée et se volatilise vers 360°.
Il est déliquescent; sous l'influence d'un grand excès d'eau il se décompose
et laisse un oxychlorure insoluble (Sb^2O^2Cl).
Le Perchlorure d'Antimoine s'obtient en faisant passer un
courant de Cl dans une solution de $SbCl^3$.
Quand à la temp. ord. on fait subir à du SbS^3 un contact prolongé avec
une dissolution de KO.HO, on obtient au bout d'un certain temps une
dissolution qui traitée par un acide donnera un préc. de sulfure d'antimoine;
lorsqu'il se forme dans ce cas un sulfantimoniate de potasse comme
l'indique l'équation $2(Sb^2S^3)+4(KO.HO) = Sb^2O^3.KO + 4HO + Sb^2S^3K^3S^3$.
Le composé Sb^2O^3KO est peu soluble, quant au $Sb^2S^3K^3S^3$, il se décompose
comme il suit sous l'influence des acides. $Sb^2S^3.3KS + 3HCl = Sb^2S^3 + 3KCl + 3HS$.
Il est d'ailleurs évident que ce préc. Sb^2S^3 ne se maintient que tant
qu'on n'y ajoute pas un excès d'acide, car cet acide le dissoudrait
et le décomposerait à son tour.
Si le contact de Sb^2S^3 et de l'alcali a lieu à une temp. de 50° ou 60° une
plus grande quantité de sulfure entrera en dissolution.
À cette même temp. Sb^2S^3 se comportera de même en présence de
CO^2KO et de chaux éteinte et la réaction sera du même genre
sous l'influence de Sb^2S^3, ~~la chaux~~ la chaux se décomposera peu à peu

CO^2KO pour former du CO^2CaO insol. et du $KO.HO$ qui réagira ensuite sur le sulfure d'antimoniate pour former de l'antimoniate de potasse insol. et du $Sb^2S^3(KS^3)$ soluble. De plus, si notre sulfure d'antimoine renferme du AsS^3, ce dernier sulfure éprouvera dans ce milieu alcalin une décomposition du même genre avec formation d'arsenite et de sulfarsenite de potasse ($AsO^3KO + AsS^3)KS^3$, seulement en présence de la chaux, AsO^3KO va passer à l'état de AsO^3CaO insol.

Quand on fait bouillir pendant 2 heures dans une chaudière en fonte 1 p. de Sb^2S^3 finement pulvérisé dans 250 p. d'eau, tenant en dissolution 22.5 p. de CO^2NaO cristallisé, puis qu'on laisse déposer ou mieux qu'on filtre le liquide encore bouillant et qu'on le place dans un bain-marie qu'on laisse lentement refroidir, de manière à ce que la liqueur se refroidisse lentement (il faut aussi avoir soin de couvrir d'un papier pour le protéger contre la lumière) elle laisse déposer du jour au lendemain un beau précipité floconneux, d'un brun velouté, c'est le Kermès.

On peut aussi arriver au Kermès par voie sèche en suivant le procédé Berzelius qui consiste à faire fondre dans un creuset couvert 3 p. de Sb^2S^3 et 8 p. de CO^2KO. On pulvérise la masse refroidie et on l'épuise par l'eau bouillante, on filtre la liqueur bouillante et on la laisse refroidir lentement à l'abri de la lumière, elle laisse déposer le Kermès sous forme d'un ppté brun rougeâtre.

Théorie de Berzelius.

Le soufre du Sb^2S^3 se porte sur le sodium ou le K pour former du sulfure

Il se forme donc AsO^3CaO ou

$$\left.\begin{array}{l} AsS^3 \\ Sb^2S^3 \\ 3\ CO^2KO \\ CaO.HO \\ HO \end{array}\right\} = \begin{array}{l} Ca^3S^3_+O^3Ca^3 \\ Sb^2O^3KO \\ \hline Sb^2S^3 \\ 3SK \end{array} \Big\}\ \text{sol.}$$

à chaud

Sb^2S^3
$3(CO^2NaO)$

SbO^3 Sur. sol. à chaud et à froid Sb^2O^3 ↓
$Sb^2S^3\ 3NaS$ sol à chaud et à [illegible] Sb^2S^3 ↓

Il y a du Sb^2S^3 + Sb^2O^3KO qui reste = brun

Donc au filtre on a . NaS qui s'oxyde

$NaS.O$
$NaS.O$
NaS

qui s'oxyde et sulfure Sb^2S^3 NaS

$Sb^2S^3S^2 = Sb^2S^5,\ NaS$ ~~[illegible]~~ on ajoute CO^2NaO, S, CaO, HO, Sb^2S^3 =

Dont il faut enlever As donc

$$\frac{Sb^2S^3\ NaS}{Sb^2S^3\ NaS} \Big\} + HCl = Sb^2S^5 \downarrow$$

sel de Schlippe crist.

AsO^3CaO

Voir Liebig . SO^3NaO, Sb^2S^3, C } calciner, puis [illegible] + S

alcalin; celui-ci se combine avec du nouveau Sb^2S^3 pour former un sel double soluble. L'O. de la soude (ou de la potasse) se porte sur Sb qui a abandonné son soufre pour former du Sb^2O^3. Celui-ci se combine en partie avec du Sb^2S^3 pour former un oxysulfure insoluble (crocus), en partie avec de la soude (ou de la potasse) pour former un hypoantimoniate. Une portion de ce dernier se redissout avec le $Sb^2S^3\,3(KS)$, dans la liqueur bouillante et alcaline, mais par refroid.t ou froid ce sel se décomposent d'une manière analogue. En effet NaS dissout plus de Sb^2S^3 à chaud qu'à froid, il se dépose donc par refroid.t du Sb^2S^3 amorphe retenant un peu de NaS. De même la solution alcaline dissout plus de Sb^2O^3 à chaud qu'à froid, une portion du Sb^2O^3 retenant de la soude se dépose donc par refroid.t. En fin de compte ce dépôt constituant le kermès est donc une substance très complexe, de composition nullement définie, renfermant des proportions variables de Sb^2S^3, de NaS, de Sb^2O^3 à l'état libre et cristallisé en partie, en partie à l'état d'hypoantimoniate de soude.

Théorie de la préparation du kermès

Equation de la réaction. a) $\left.\begin{matrix}Sb^2S^3 + 3KO\\ Sb^2S^3 + 3KO\end{matrix}\right\} = \begin{matrix}(Sb^2O^3 . 3KO) \text{ antimonite potassique}\\ (Sb^2S^3 . 3KS) \text{ sulfantimonite potass.}\end{matrix}$

b. $\left.\begin{matrix}Sb^2S^3 + K^3O^3\\ Sb^2S^3 + K^3O^3\end{matrix}\right\} = \begin{matrix}(Sb^2O^3 . K^3S^3)\\ Sb^2S^3 . K^3S^3)\end{matrix}$ Je ne marque la première fois

c $\left.\begin{matrix}Sb^2S^3 + K^3O^3\\ Sb^2S^3 + K^3O^3\end{matrix}\right\} = 2Sb^2O^3 + 6KS$; d) $2Sb^2O^3 + Sb^2S^3 + 3KO = (Sb^2O^3 . KO) + Sb^2O^3 . Sb^2S^3)$

Nous pourrons donc poser en équation finale

$7Sb^2S^3 + 7(3KO) = 2(Sb^2S^3 . 3KS) + 3(Sb^2O^3 . 3KO) + 6KS + Sb^2O^3 . Sb^2S^3$.

Il se formera donc toujours quelles que soient les conditions: 1° de l'oxysulfure d'antimoine immédiat.t soluble qui restera mélangé à l'excès de sulfure d'antimoine et qui constitue

le crocus metallorum des anciens. 2° une proportion considérable de sulfure alcalin d'antimoniate de potasse $SbO^3.3KO$ et 4° du sulfantimonite de potasse $Sb^2S^3.3KS$. ces 2 derniers solubles dans l'eau bouillante. Par refroid.t la majeure partie de l'antimonite et du sulfantimonite vont se décomposer et se dédoubler en produits solubles d'une part 3KO et 3KS, en produits insolubles de l'autre $Sb^2S^3 + Sb^2O^3$. Si donc nous filtrons la liqueur bouillante, il nous restera sur filtre le Sb^2S^3 en excès, plus l'oxysulfure formé dans la réaction première, il passera une solution de $SbO^3.3KO$, de $Sb^2S^3.3KS$ et du KS. et par refroid.t de cette dernière nous aurons un dépôt brun velouté constituant le Kermès. Ce qui ne sera autre chose qu'un mélange ou même une combin. de $SbO^3 + Sb^2S^3$ ou oxysulfure pur ou non, mais ce qui paraît militer en faveur de l'idée d'un mélange, c'est que le microscope permet d'y reconnaître sans peine une partie blanche de SbO^3. Il faut ajouter de plus que suivant les conditions de la réaction première, les 2 facteurs principaux $SbO^3.3KO$ et $Sb^2S^3.3KS$ se formeront en prop.s variables. Il en résulte que le Kermès lui même sera un mélange de compos.n variable et pourra renfermer des proportions variables de sulfure et d'oxyde antimonieux. Quant aux eaux mères du Kermès, à la solution qui a laissé déposer le produit brun, elle sera tirée, elle contiendra le KO.HO provenant de la décomposition du $SbO^3.3KO$, de plus le KS provenant de la décompos.n du $Sb^2S^3.3KS$. Mais elle contiendra de plus des proportions variables d'antimonite et de sulfantimonite, car ces 2 sels ne se sont pas détruits en totalité par le refroid.t. Supposons une pareille solution au contact de l'air. HO. de l'air va porter son action sur le KS, en dégager une portion plus ou moins considérable et mettre en liberté du soufre, ce soufre qui se juxtaposant à une molécule de $Sb^2S^3.3KS$ va le transformer en sulfantimoniate $Sb^2S^5.3KS$

en vertu de la réaction $Sb^2S^3.3KS + 2KS + 2O = 2KO + Sb^2S^5.3KS$. Au bout d'un certain temps une partie plus ou moins considérable du sulfantimonite sera de cette manière transformée en sulfantimoniate; si l'action de l'air est suffisamment prolongée, la totalité du $Sb^2S^3.3KS$ peut avoir été sursulfurée. Traitons maintenant ces liqueurs par HCl, on saturera d'abord KO.HO libre qu'elle contient, puis HCl décomposera KS non encore oxydé en dégageant du HS, enfin ces 2 facteurs ainsi éliminés et transformés en KCl, il portera son action sur le mélange en proportions variables de $Sb^2S^3.3KS$ et de $Sb^2S^5.3KS$, dégagera du HS et déterminera un préc.té le soufre doré en formant du KCl.

$$Sb^2S^3.3KS + 3HCl = 3HS + 3KCl + Sb^2S^3$$

$$Sb^2S^5.3KS + 3HCl = 3HS + 3KCl + Sb^2S^5$$

Le soufre doré sera donc ou bien un mélange de sulfide antimonieux et de sulfide antimonique ou bien si la sursulfuration a été complète du sulfide antimonique seul.

Sel de Schlippe

Sb^2S^3	11.	ou 6 tout multiplié par 30.	= 330
S.	1.		30
$CO^2NaO.10HO$	13		390
CaO	5		150
HO	200.		6000

390. $CO^2NaO\,HO$ = 102 $NaO\,HO$.
On peut donc remplacer 390 $CO^2NaO\,10HO$ par 102 $NaO\,HO$ et comme $NaO\,HO$ en plaques du commerce renferme ord^t. de 40 à 50 % HO il faut employer 204 g $NaO\,HO$ du commerce et supprimer la chaux

Du Soufre doré.

Les eaux-mères qui ont laissé déposer le Kermès et qui ont été exposées au contact de l'air sont ord^t colorées en jaune pâle. Le NaS contenu se transforme partiellement en bi ou polysulfure et tient encore en dissolution, une certaine quantité de Sb^2S^3 et lorsqu'on verse du HCl dans la liqueur, Sb^2S^3 se précipite, on obtient ainsi un préc. couleur de feu ou soufre doré, c'est un mélange de Sb^2S^3 et de pentasulfure Sb^2S^5. Ce dernier se forme par suite de la décomposition qu'éprouve sous l'influence de HCl le polysulfure de sodium que renferment les eaux-mères du Kermès: $NaS^3 + Sb^2S^3 + HCl = NaCl + HS + Sb^2S^5$. Ces eaux-mères renferment en outre de l'hyposulfantimonite sodique que HCl décompose d'une façon tout-à-fait analogue. En effet a) $Sb^2S^3.3NaS + 3HCl = 3HS + 3NaCl + Sb^2S^3$

b) $Sb^2O^3.NaO + HCl = HO + NaCl + Sb^2O^3$

Il se dépose donc dans la réaction de HCl sur $Sb^2O^3.NaO$ du Sb^2O^3 mais qui se trouvant à l'état naissant en présence du HS résultant de l'action de ce même HCl sur le sulfantimonite, devient instantan^t Sb^2S^3. Le soufre doré ainsi obtenu est donc constitué par un mélange à proportions variables de Sb^2S^3 et de Sb^2S^5 et représente un composé tout aussi peu défini que le Kermès.

On peut obtenir du soufre doré de compos^n constante et constitué uniq^t de Sb^2S^5 en partant du sel de Schlippe ou sulfantimoniate sodique $Sb^2S^5, 3NaS$.

1. Pour préparer le sel de Schlippe on fait bouillir pendant 2 heures ensemble 11 p. de Sb^2S^3 réduites en poudre fine, 1 p. de fleurs de soufre, 13 p. de CO^2NaO cristallisé, 5 p. de chaux vive préalabl^t éteinte et 40 p. d'eau. CaO commence par réagir sur CO^2NaO en formant du $CaO.CO^2$ et du $NaO.HO$, lequel

réagissant sur le sulfure d'antimoine en présence de soufre va donner de l'hypoantimonite sodique et du sulfantimoniate soluble.

$$S^2 + Sb^2S^3 + 4(NaO,HO) = Sb^2O^3NaO(\text{insol}) + Sb^2S^5,3NaS.$$

Dans les mêmes conditions AsS^3 (qui renferme Sb^2S^3) donnera du sulfarséniate sodique soluble et incristallisable et de l'arsénite sodique qui en présence de CaO donnera de AsO^3CaO insoluble.

Si donc après refroidissement on filtre la liqueur, on aura une solution renfermant du CO^2NaO en excès, du $Sb^2S^5,3NaS$ soluble et cristallisable, du $AsS^5,3NaS$ soluble et incristallisable; par cristallisation on obtient un sel jaune pâle transparent, à saveur un peu amère, à la fin alcaline et métallique, ayant pour formule $Sb^2S^5,3NaS+18Aq$. Tout le sulfarséniate reste dans les eaux mères, on arrive donc ainsi à un produit qui, outre une composition constante est de plus tout à fait pur d'arsenic.

2. On arrive encore au sel de Schlippe en réduisant du SO^3NaO par du charbon par fusion dans un creuset et en faisant bouillir le NaS ainsi obtenu avec de l'eau, en présence de sulfure d'antimoine et avec un excès de S.

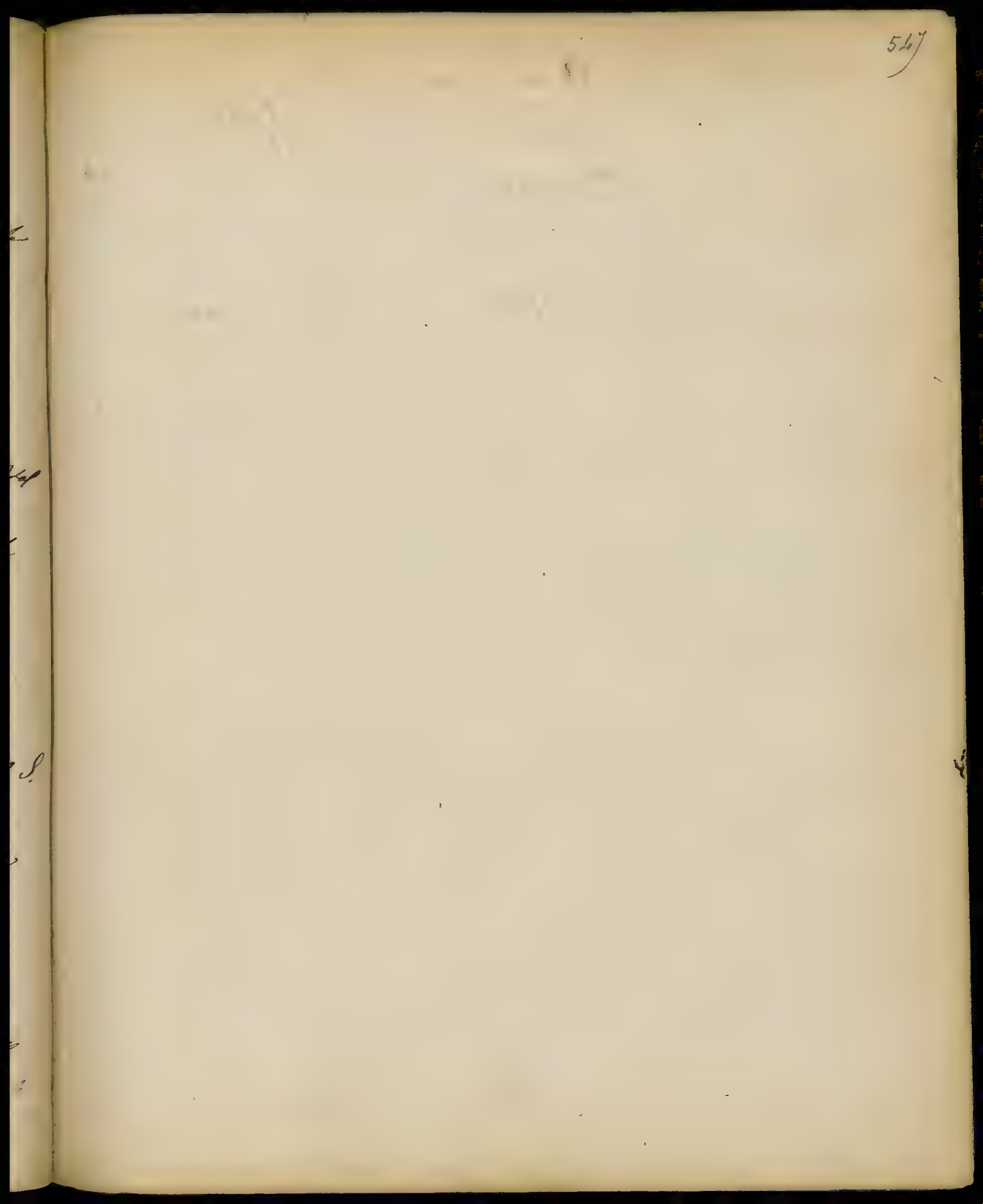
a) $3(SO^3NaO)+C^6 = 6CO^2+3NaS$. b) $3(NaS)+Sb^2S^3+S^2 = 3(NaS)Sb^2S^5$.

Le sel dissous dans de l'eau et traité par HCl, en ayant soin de ne pas en ajouter en excès donne un précipité rouge Sb^2S^5 avec dégagement de HS.

$$Sb^2S^5,3(NaS) + 3HCl = Sb^2S^5 + 3(NaCl) + 3HS.$$

Réactions des sels d'Antimoine.

HS. Le $SbCl^3$ en solution acide ($+Sb^2O^3$) donne un précipité jaune orange soluble dans les sulfures alcalins et se transformant à chaud en une masse brune [illegible]



548

$NO^5.AgO$ + $Sb\,O^3 + \bar{T}$ (+ AmO) = pp^té noir à chaud
tartr. stib. — Ag^2O ↓

$AgO.AmO$
$AgO\ AmO$ = $\bar{T}.Sb^2O^3$

Au^2Cl^3 est réduit par Sb^2Cl^3 = pp^té Au^2 ↓ jaune rouge

barrié) avant d'entrer en dissolution; HCl pptte de nouveau de cette dissolution du sulfure d'antimoine

Un excès d'eau se transforme en oxychlorure insol. (poudre d'Algaroth) la composition de ce pptté d'ailleurs assez variable, peut être représentée par du $SbCl^3$ plus un certain nombre d'équiv. de Sb^2O^3; il est évident que la formation de ce pptté a lieu aux dépens de l'eau et avec product. de HCl.

$$Sb^2Cl^3 + Sb^2Cl^3 + 3HO = Sb^2Cl^3, Sb^2O^3 + 3HCl.$$

$NO^5 AgO = AgCl$

$\text{''} + \overline{T} =$

Carbonates alcalins. Dégag. t. CO^2; pptté de Sb^2O^3 insol. dans un excès. Ces mêmes carbonates transforment aussi l'oxychlorure en Sb^2O^3, toujours avec dégag. de CO^2.

KO. HO. pptté fort peu soluble dans un excès de réactif.

Les sels d'or et d'argent sont facil. réduits par Sb^2O^3; à cet effet on traite Sb^2Cl^3 par KO. HO. en léger excès, on additionne d'ammoniaque et on verse le tout dans la solution d'$AuCl^3$.

Cyanure jaune. Pptté blanc

" rouge. " jaunâtre

Les sels chromiques sont égal. réduits.

De L'Or.

L'or se trouve à l'état natif dans quelques sables quartzeux de ces gorges qui forment des alluvions étendues, ou dans les filons quartzeux qui traversent ord. les terrains primitifs, il se présente tantôt sous forme de cristaux appartenant au système régulier, tantôt en dendrites ou paillettes.

en grains irréguliers (pépites).

La richesse des sables aurifères est très variable.

L'Or se trouve toujours associé à l'argent et en outre tantôt au PbS seul, tantôt associé au CuS et au FeS.

1. Minerai renfermant outre Au et Ag du PbS. Ce minerai préalablement enrichi par lavage, est soumis au grillage qui a pour but de transformer PbS en PbO et par suite (partt au moins) en Pb métallique (Réaction de PbS sur PbO). Le produit de grillage est ensuite chauffé une seconde fois dans un four à coupellation, oxydation du Pb qui passe dans la coupelle; il reste un alliage d'or et d'argent.

2. Minerai renfermant du CuS et du FeS. Par un 1er grillage nous transformons les 2 sulfures en sulfates. Le produit de ce grillage additionné d'une certaine quantité de NaCl et de $CaCO^3$ est soumis une 2e fois à l'action de la chaleur; décomposition des sulfates par le $CaCO^3$; formation de SO^4Ca et mise en liberté d'oxydes de fer et de cuivre, avec dégagt de CO^2. Le NaCl n'y est ajouté que comme fondant destiné à faire entrer la masse en fusion et à faciliter la réaction. Le nouveau produit pulvérisé est traité par Hg qui dissout l'Or et l'argent. On fait bien d'ajouter une certaine quantité de fer métallique dans le but de réduire à l'état de FeCl, le $FeCl^3$ qui a pu se former par action du NaCl sur FeO; sans cette addition du fer ce serait une partie plus ou moins considérable de Hg qui serait employée en pure perte pour opérer cette réaction en passant lui-même à l'état de Hg^2Cl. L'amalgame ainsi obtenu fournit enfin comme

résidu de la distillation un alliage d'Ag. d'Au et de Cu.

a. Supposons que le résultat auquel ait conduit cette série d'opérations soit un alliage riche en cuivre renfermant p. ex. 80 de Cu 10 d'Ag et 10 d'Au; On le soumettra à une 1re liquation en présence d'une certaine quantité de Pb, le plomb d'ailleurs déterminera l'oxydation du cuivre qu'il entraînera en grande partie à l'état de CuO.

Une 2e opération effectuée dans un four à une temp. plus élevée et avec de nouveau plomb donnera comme résidu un alliage d'Or et d'argent privé de Cu, tout le cuivre ayant été entraîné par PbO.

b. 1) Si la quantité de cuivre renfermée dans le résidu de la distillation de l'amalgame est plus faible, si p. ex. Cu n'y est que pour 1/10, on traite par de l'AzO^5HO qui dissout le Cu et l'Ag sans attaquer l'Or; mais l'Ag n'entre pas tout entier en dissolution, (aussi quand on a à faire à un alliage riche en or on commence par le faire fondre avec une proportion d'Ag telle que par suite de cette addition l'Ag y soit pour les 3/4 (opération connue sous le nom d'Inquartation) On a reconnu dans ces derniers temps qu'il suffit que l'Ag soit pour les 2/3 dans l'alliage, pour que la dissolution en soit complète dans AzO^5HO.

β. On fait fondre le résidu de la distillation de l'amalgame avec un excès de zinc et on traite ultérieurt le nouvel alliage par SO^3HO qui à une certaine tempé dissout et Cu et Zn et les fait passer à l'état de sulfates, en laissant un résidu spongieux, alliage d'Au et d'Ag, attaquable facilt par AzO^5HO sans inquartation.

γ. Autrefois on faisait fondre l'alliage avec du soufre et une certaine quantité de PbO

le Cu et l'Ag ainsi que le Pb du PbO passaient à l'état de sulfures pour constituer les scories et se formait un culot d'or métallique non transformé en sulfure, mais retenant encore plus ou moins d'Ag. on répétait cette opération un certain nombre de fois jusqu'à transformation complète de l'Ag en AgS; quant aux scories obtenues par ces différentes opérations, elles servaient à l'extraction de l'argent par dissolution dans NO^5HO.

§ Aujourd'hui dans les mines de Kreutz on préfère chauffer directement l'alliage aurifère dans de grandes cuves avec du SO^3HO à 62° ou 64°, qui dissout Ag et Cu et laisse l'or comme résidu insoluble. On obtient donc ainsi une solution renfermant des sulfates de cuivre et d'argent, qui, traitée par une lame de cuivre fournira en après l'Ag métallique pour donner ensuite par évaporation et cristallisation de la $CuO.SO^3$ pur.

L'O et le Cl forment avec l'Au 2 sortes de composés: le protoxyde Au^2O et le sesquioxyde Au^2O^3, le protochlorure Au^2Cl et le sesqui=chlorure Au^2Cl^3.

Caractères du Perchlorure d'Or.

La dissolution de ce sel présente une réaction acide, une couleur rouge jaunâtre plus ou moins intense, d'un jaune pur quand elle contient de HCl libre

HS ppté noir. AmS redissout ce ppté au bout d'un certain temps cependant, ajouté préalablement. Incomplète par la pptation par HS, à moins qu'on n'y ait ajouté un grand excès d'acide et qu'on ne chauffe modérément.

556 Chlorure d'Or et de Sodium virage photog.

Car $\left(\begin{array}{l} Ag\boxed{Cl} \\ AgCl \end{array}\right) + \left.\begin{array}{l} Cl^3Au^2 \\ Cl^3Au^2 \end{array}\right\} \left\{\begin{array}{l} \text{dissous dans} \\ S^2O^2 \cdot NaO \end{array}\right\} =$ Au se forme sur Ag.

CO^2KO et $HO.HO$ donnent dans la solution neutre de Au^2Cl^3 surtout à chaud un ppté jaune rougeâtre d'Au^2O^3 peu soluble dans un excès de réactif, mais la liqueur retient une grande partie de l'or sous la forme d'aurate alcalin. Il ne se fait pas de ppté si la liqueur contient du HCl libre.

AmO et CO^2AmO donnent dans les solutions concentrées un ppté jaune rougeâtre d'or fulminant (ammoniure d'or)

KI = poudre noire

Le Cyanure jaune donne une belle couleur vert émeraude.

Le NO^5AgO donne un ppté d'AgCl et de Au^2O^3, ce dernier étant insoluble dans l'acide nitrique devenu libre.

Le SnCl produit dans la solution concentrée d'Au^2Cl^3 un ppté brun rougeâtre dit Pourpre de Cassius. On n'est pas encore d'accord sur la composition du pourpre de Cassius auquel la peinture sur verre doit ses belles couleurs carminées, cette incertitude provient des différents procédés de formation qui ne donnent pas précisément le même produit, toutefois il paraît constant que Au et Sn y existent l'un et l'autre à l'état d'oxydes. La composition la plus probable paraît être celle d'un stannate double de protoxyde d'or et d'étain $Au^2O.SnO^2 + SnO.SnO^2$. D'autres le considèrent comme un stannate renfermant de l'or métallique.

Quoiqu'il en soit, ce composé est assez difficile à obtenir avec les caractères et la couleur qu'on lui attribue généralt. Un mélange de SnCl et de $SnCl^2$ donne une réaction plus belle et plus manifeste que le SnCl seul, surtout quand on prend la précaution d'ajouter une certaine quantité d'ammoniaque.

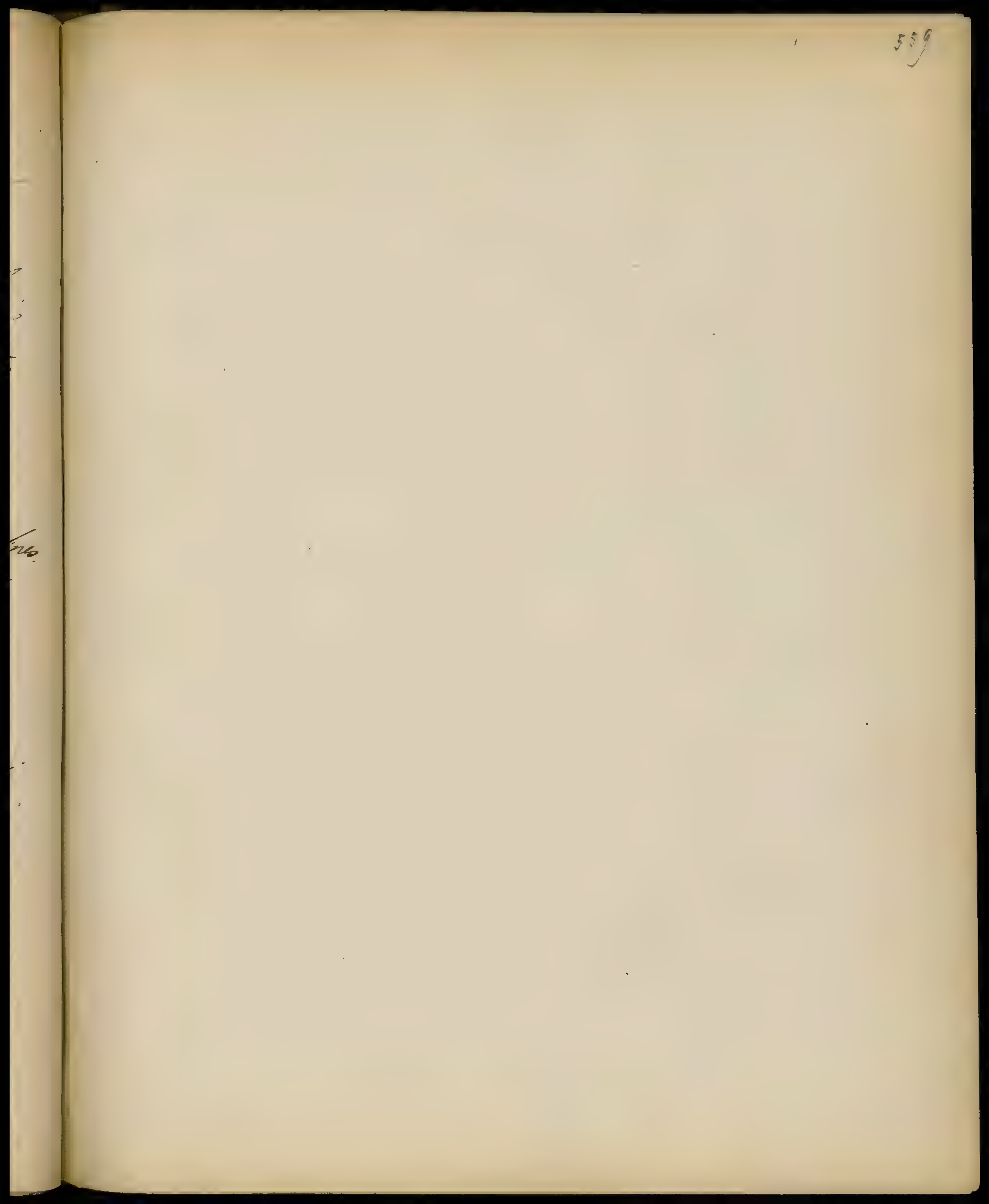
On conseille aussi pour obtenir un produit d'une composition de plonger quelques lames d'étain dans une dissolution de Au^2Cl^3 neutre autant que possible et qui doit être étendue de telle sorte que pour 1 g. d'or il y en ait 4 d'eau; après quelques instants il se forme un léger dépôt floconneux d'un beau pourpre qu'on lave par décantation et que l'on conserve d'ordinaire sous l'eau. Si on emploie Au^2Cl^3 en solution étendue, les chlorures d'étain au lieu d'y donner un précipité brun, développent une belle coloration violette plus ou moins intense.

Le Au^2Cl^3 est réduit par certaines dissolutions salines par le sulfate ferreux p. ex. qui en précipite l'or à l'état métallique sous forme de paillettes fines.

L'acide oxalique réduit Au^2Cl^3 à la temp. de l'ébullition avec formation d'un dépôt rouge brun.

Le zinc, l'acide pyrogallique donnent la même réduction.

Le Au^2Cl^3 est peu volatil, il se transforme sous l'influence de la chaleur et déjà à une température peu élevée en Au^2Cl^2 et en Cl qui se dégage; si on pousse plus loin la chaleur Au^2Cl^2 lui-même se décompose.



Du Platine.

On trouve le platine à l'état natif dans les sables d'alluvion, les gisements les plus riches sont dans les monts Ourals au Brésil et à la Nouvelle-Grenade. Il se trouve ordint. sous forme de petits grains, associé à beaucoup d'autres métaux (iridium, palladium, rhodium, osmium, ruthénium, Au, argent, cuivre), il peut renfermer en outre du plomb, du fer titané, du fer chromé, des oxydes de fer, des pyrites).

Supposons d'abord un minerai ne renfermant que du Pt, du Pd et de l'Au; on le traitera d'abord par Hg qui formera avec Au un amalgame et on déterminera l'élimination. Le résidu sera traité par l'eau régale qui dissout Pt et Pd à l'état de $PdCl$ et $PtCl^2$. La solution acide évaporée sera additionnée de sel ammoniaque, précipitation de $PtCl^2 AmCl$ qui servira à la prép. du platine. Le liquide filtré traité par $HgCy$ donnera un précipité de cyanure de palladium qui par calcination fournira un résidu de palladium métallique.

Mais comme on extrait ordt. le platine d'un minerai de composit. bien plus complexe et que d'ailleurs on se propose d'en retirer non seulement le Pt mais encore d'autres métaux égalt. précieux, il ne sera pas inutile de donner ici le procédé un peu compliqué imaginé par Deville et Debray.

Le minerai préalablt. lavé pour enlever la terre est mis à digérer avec de l'eau régale étendue qui enlève l'or et le fer à l'état de chlorures. La masse qui reste est additionnée d'HCl concentré, on chauffe et on ajoute peu à peu de l'AzO^3H, l'opération se fait dans des cornues. La plus grande partie du Pt, du Pd, du rhodium et une partie de l'iridium entreront en dissolution, tandis que l'osmiure d'iridium, inattaquable, restera sous forme de

grains ou de paillettes brillantes, mélangées à de la silice et à d'autres minéraux rimés égal^t insolubles dans l'eau régale, tels que le rhodium, le ruthénium, l'iridium et un alliage de Pt et de Pd.

Le produit insoluble dans l'eau régale est mis à fondre en présence de Pb et de PbO, le plomb formera des alliages avec tous les métaux, le produit final de la fusion renfermera en outre du silicate de plomb et un excès de PbO, on le traite par de la potasse caustique qui dissoudra SiO^3PbO et l'excès de PbO. puis on soumet le nouveau résidu à l'action de AzO^5HO qui dissout le plomb et par suite dissocie les alliages que ce métal a formé avec tous les autres métaux. On traite ensuite par une eau régale très concentrée qui enlève le Pt et le Pd (encore y contenu à l'état d'alliage binaire) et les dissout sous forme de chlorures, le Pb se dissout en tant que nitrate.

Ce nouveau traitement à l'eau régale laissera un nouveau résidu tout composé d'osmium, d'iridium, de rhodium, de ruthénium, on le fait fondre avec un mélange de BaO^2 et de AzO^5BaO. On obtiendra OsO^4BaO, l'iridium sera IrO^2BaO, le Ru et le Rh passeront à l'état de combin. platiniques. On traite ensuite à nouveau par l'eau régale qui détermine le départ de l'osmium à l'état d'OsO^4 corps volatil qui distille.

L'acide osmique donne des vapeurs irritantes, dangereuses à respirer, et comparables en quelque sorte à celles de l'AzO^3.

Ir, Pt, Ru et Rh restent à l'état de ~~combin.~~ platine de chlorures en dissolution. Si on traite cette dissolution par

du AmCl en solution saturée, on détermine la précipitation de Ir et de Pt à l'état de chlorures doubles insolubles; le Rhodium en dissolution toujours comme chlorure.

Nous avons donc d'une part l'osmium séparé et condensé à l'état de OsO^4; le Rhodium reste en fin de compte en dissolution à l'état de chlorure double. Le Ruthénium et l'Iridium se trouvent réunis à l'état de chlorures doubles insolubles, comme produits de l'action de AmCl sur la 2e solution dans l'eau régale. Quant au Pt et au Pd la plus grande partie dissous dans le 1er traitement de l'eau régale, à l'état de chlorures, la portion qui est restée dans le résidu insoluble à l'état d'alliage ternaire, a été plus tard totalement dissoute en traitant par l'eau régale après traitement par le Pb, toujours à l'état de chlorures $PtCl^2$ et PdCl. Nous avons ainsi une dissolution de $PtCl^2$ et PdCl, mais contenant en outre une certaine proportion d'Iridium et de Rhodium qui ne sont pas restés complètement inattaquables la 1re fois à l'eau régale.

Dans cette liqueur suffisamment concentrée on verse de la dissolution saturée d'AmCl, tout aussitôt il s'y forme un précipité jaune de $PtCl^2AmCl$, ce précipité renfermera toujours aussi un peu de $IrCl^2AmCl$. Les eaux mères sont évaporées au 1/10 et précipitées à nouveau par le sel ammoniac. Le nouveau précipité est rouge et contient beaucoup d'Iridium; on le calcine, puis on le traite par l'eau régale faible qui dissout tout le Pt et laisse comme résidu insoluble la majorité de l'Iridium. Les dernières eaux-mères contenant PdCl et RhCl sont enfin traitées par HgCy. précipité de PdCy

qui nous servira à l'extraction du Palladium.

Le platine enfin s'obtiendra plus ou moins mélangé d'Iridium, à l'état d'éponge de platine comme produit de la calcination du $PtCl^2$ (AmCl) (lequel comme nous l'avons vu contient toujours une proportion plus ou moins forte de $IrCl^4$ AmCl).

L'éponge de platine est un produit terne et poreux; pour lui donner de la cohésion et la convertir en un métal ductile et malléable, on la réduit en poussière dans des mortiers en bois, puis on la triture avec de l'eau de manière à obtenir une pâte bien homogène. La boue de platine est introduite dans un cylindre de laiton légèrt conique et terminé par un bouchon d'acier; on la comprime d'abord avec un piston de bois, puis avec un piston d'acier; arrivée à une certaine cohésion la masse est mise à la presse. Le disque ainsi obtenu est alternatt chauffé au rouge blanc et martelé jusqu'à ce qu'il soit suffisamment compacte pour être forgé.

Le platine ainsi obtenu contient, avons-nous dit, de l'Iridium qui lui donne un peu de dureté et le rend facile à être travaillé, aussi se garde-t-on bien de l'en débarrasser en industrie. Pour l'avoir chimiqt pur, on le traite par l'eau régale et la solution ($PtCl^4$ + $IrCl^4$) est précipitée par KCl. Le mélange de chlorures doubles après lavages est séché, puis mêlé à du CO^3K^2 et chauffé au rouge dans un creuset de terre; les chlorures doubles se décomposent. Il est réduit à l'état

métallique; Ir à l'état de IrO^2; l'un et l'autre englobés dans HCl et NO.CO²; après lavages le résidu est traité par l'eau régale faible qui est sans action sur IrO^2 et dissout Pt à l'état de $PtCl^2$ pour pouvoir servir à préparer Pt pur.

Avant de terminer la métallurgie du Pt, disons que le métal obtenu en partant de l'éponge de platine par traitement du minerai par voie humide, ne présente pas une suffisante malléabilité surtout quand il s'agit de grandes œuvres (distillation de SO^3HO) Aussi Mr St Claire Deville a-t-il fait faire un grand pas à la métallurgie et aux applications du Pt en imaginant une méthode d'extraction par voie sèche, méthode qui ne peut pas tarder à devenir la seule industrielle. Ce procédé est simple. M Deville extrait du minerai le platine par fusion de ce dernier, fusion qu'il effectue dans une excavation lenticulaire pratiquée dans 2 grands morceaux de chaux vive superposés; dans ce fourneau il dirige un courant de gaz d'éclairage dont la combustion est alimentée par de l'oxygène.

On connait 2 oxydes de platine PtO et PtO^2 et 2 chlorures correspondants PtCl et $PtCl^2$.

Réactions du Bichlorure de Platine $PtCl^2$.

La dissolution de Pt dans l'eau régale est d'un rouge foncé, elle donne par l'évaporation une masse brun rouge déliquescente de $PtCl^2$. La solution de $PtCl^2$ neutre rougit le tournesol.

HS produit dans les solutions acides ou neutres un ppté peu abondant mais apparaissant plus fortement sous l'influence de la chaleur, ppté brun noir de PtS^2; soluble dans un grand excès de NO^5HO ou de sulfure alcalin, insoluble dans NO^5H ou HCl, fort soluble dans l'eau régale, dans les solutions alcalines, la pptation par HS est incomplète.

Am S : même ppté se redissolvant assez diffic dans un excès d'Am S.

La potasse et l'ammoniaque (surtout en présence de HCl en excès) ainsi que les sels de potasse et d'ammoniaque donnent un ppté cristallin de chloroplatinate de couleur jaune, très peu soluble dans l'eau et les acides, mais soluble à chaud dans un excès de NaHO ou d'Am O. presque insoluble dans les liqueurs alcooliques.

NaO.HO et les sels de soude ne donnent rien à froid, seulement à l'ébullition ils de double brun jaunâtre de platine et de soude (PtO^2.NaO)

Le K^2FeCy^3 donne un ppté jaune de KCl.PtCl²

Le NO^5HgO donne un ppté rouge brique.

Les sels de platine se réduisent plus difficil à l'état métallique que les sels d'or. $SnCl$ colore $PtCl^2$ en brun foncé, sans donner de ppté; $PtCl^2$ devenant PtCl.

$C^4H^2O^8$ et FeCl n'agissent pas sur la solution de $PtCl^2$, mais C^4HNaO^4 et $FeO.SO^3$ réduisent complét Pt à l'ébullition. Zn produit aussi un ppté de Pt métallique

KI donne dans une solution concentrée de $PtCl^2$ un ppté

PtCl
AuCl SO^3 FeO = $\frac{Au^2}{PtCl}$

PtCl
Au^2Cl^3 | + AmCl
ou KCl

disparaît très rapidement. avec une solution étendue pas de ppté, mais la solution se colore en beau rouge.

Bases ammoniaco-platiniques.

Lorsqu'on verse AmO dans une solution de $SO^3 PtO^2$, on obtient un ppté brun qui se convertit en un composé détonant, lorsqu'on le fait digérer avec de l'ammoniaque en excès ou avec une solution étendue de NaO HO ou de KO HO. Ce composé peu connu, constitue une poudre brun-foncé, détonant avec violence, après dessiccation non pas sous par le choc, mais sous l'influence d'une temp^re supérieure à 200°.

– Par l'action de l'ammoniaque sur les chlorures de platine, on obtient une série de combin. renfermant à la fois du Pt, de l'Az, de H et du Cl et qu'on peut envisager comme engendrés par la substitution du Pt à l'H de l'ammoniaque. En voici les plus importantes.

1. Lorsqu'on ajoute un excès d'AmO à une solution chlorydrique de PtCl, il se dépose au bout de quelque temps une poudre cristalline verte (sel vert de Magnus), Ce composé renferme $PtCl \cdot AzH^3$ et peut être écrit sous la forme $Az \left.\begin{matrix} H \\ H \\ Pt \end{matrix}\right\}$ Cl et constitue par conség.^t le chlorure platosammonium c. à d. le chlorure d'am. AzH^4 dans lequel 1H a été remplacé par 1Pt.

2/ Lorsqu'on fait digérer ce sel à chaud avec un grand excès d'AmO, il se dissout, et par refroid.^t ou concentration de la liqueur, il se sépare des aiguilles transparentes qui renferment $PtCl + Az^2H^6$, ce composé connu sous le nom de Sel de Reiset constitue le chlorure d'amplatosam-

-monium

$\left.\begin{array}{l}Pt\\Az\,H^4\\H^2\end{array}\right\}$ Az Cl c'est-à-dire le chlorure d'un ammonium dans lequel 1 H est remplacé par le groupe ammonium et un 2.d H par 1 atome de Pt.

3) Lorsqu'on dirige un courant de Cl dans de l'eau bouillante tenant en suspension la modification jaune du sel de Magnus, il se forme un chlorure peu soluble dans l'eau froide, renfermant $PtCl^2 + AzH^3$. Ce composé découvert par Gerhardt constitue le chlorure de chloroplatammonium $\left.\begin{array}{l}PtCl\\Az\,H^3\end{array}\right\}$ Az Cl c.à.d. le chlorure d'un ammonium dont 1 H est remplacé par le groupe monoatomique PtCl.

4.) Lorsqu'on dirige un courant de Cl dans une solution du sel de Reiset $PtCl.Az^2H^6$, il se forme une combinaison renfermant $PtCl^2.Az^2H^6$ et qu'on nomme le sel de Gros. C'est le chlorure de diamichloroplatammonium $\left.\begin{array}{l}PtCl\\Az\,H^4\\H^2\end{array}\right\}$ Az Cl c.à.d. le chlorure d'un ammonium dont 1 atome d'H est remplacé par le groupe ammonium et un autre par le groupe PtCl.

Tous les chlorures précédents ont servi de point de départ à la formation des bases correspondantes et nous avons ainsi pour le sel de Magnus un oxyde de formule AzH^3PtO pour le sel de Reiset, Az^2H^6PtO pour le sel de Gerhardt, AzH^3PtClO et pour celui de Gros Az^2H^6PtClO.

Les chimistes sont loin d'être d'accord sur la constitution moléculaire de ces ammoniums complexes et de leurs oxydes; mais c'est le

$$\left.\begin{matrix} Sb^2O^3 \\ SnO^3 \\ AuO^2 \\ PtO^2 \end{matrix}\right\} + Cl\,2\,Cl = \left.\begin{matrix} Sb^2Cl^3 \\ SnCl^2 \\ AuCl^2 \\ PtCl^2 \end{matrix}\right\} \text{bei destille} \quad \frac{\alpha/ \left.\begin{matrix} Sb^2Cl^3 \\ SnCl^2 \end{matrix}\right\} \nearrow}{\left.\begin{matrix} AuCl^2 \\ PtCl^2 \end{matrix}\right\} + FeO.SO^3 = \frac{Au}{PtCl^2}}$$

$$\alpha/ \left.\begin{matrix} Sb^2Cl^3 \\ SnCl^2 \end{matrix}\right\} + \begin{matrix} NO^5HO + NaO.HO \\ + NO^5KO \end{matrix} = \left.\begin{matrix} Sb^2O^5NaO \\ SnO^2\,NaO \end{matrix}\right\} + \begin{matrix}\text{Alcool} \\ \text{faible}\end{matrix} = \frac{Sb^2O^5\,NaO}{SnO^2\,NaO}$$

la pure théorie sur laquelle nous ne nous étendrons pas davantage.

Séparation des Métaux du 6ᵉ Groupe.

Supposons les 4 métaux Sb. Sn. Au et Pt à l'état d'oxydes Sb^2O^3 SnO^2 AuO^2 et PtO^2 en mélanges. En dirigeant un courant de Cl dans de l'eau tenant en suspension le susdit mélange, nous transformerons les 4 oxydes en chlorures tous solubles. Evaporant à siccité et distillant nous aurions d'une part comme produit volatil Sb^2Cl^3 et $SnCl^2$ de l'autre comme résidu fixe du Pt et de l'Or. car les chlorures d'or et de platine ne sont pas volatils; ils se décomposent à une temp. relativ. élevée en l'état en protochlorures lesquels se décomposent eux-mêmes en fixe de compte en l'état ou résidu métallique, si l'on élève suffisamment la température.

Le résidu fixe nous le traiterons par l'eau régale pour redissoudre et Pt et Au, à cette dissolution nous ajouterons du sulfate ferreux qui réduira l'or à l'état métallique sans toucher au $PtCl^2$ qui restera tout entier en dissolution.

a. Quant au mélange de Sb^2Cl^3 et de $SnCl^2$ produit de la distillation, nous le traiterons par un mélange de NO^5HO, de nitre et de soude caustique, puis nous lui ferons subir une calcination dans un creuset; Sb^2Cl^3 et $SnCl^2$ passeront à l'état d'antimoniate et de stannate sodiques. Le résidu de la calcination sera repris par de l'alcool faible qui dissout le stannate et laissera NaO.HO. L'antimoniate restera comme résidu insoluble. La solution alcoolique de SnO^2NaO sera additionnée d'un excès de HCl qui formera $SnCl^2$.

$SnO^2.NaO + 3HCl = 2HO + NaCl + SnCl^2$. que l'on précipitera enfin par HS à l'état de bisulfure d'étain.

On traitera d'une façon analogue le résidu insoluble dans l'alcool de SbO^5NaO et on en séparera Sb à l'état de soufre doré après dissolution dans HCl et transformation en $SbCl^5$.

6. On peut aussi décomposer direct^t le mélange des 2 chlorures par HS; on obtient ainsi un mélange des 2 sulfures qui chauffé dans un tube dans un courant d'HS va se réduire en SnS^2 fixe et en Sb^2S^3 qui va se volatiliser et qui entraîné par le gaz HS va se condenser dans une solution d'Amm oxy dissoudra à l'état de Sb^2S^3, AmS; séparable par HCl avec dégag^t de HS, formation de AmCl et dépôt rouge orangé de sulfure d'antimoine hydraté.

Antimoine } Un bon procédé de séparation de ces 3 corps consiste à traiter
Étain } les 3 métaux par de l'eau régale, on obtient ainsi une solution
Arsenic } de $AsCl^3$ du $SbCl^3$ et du $SnCl^2$; on précipite à l'état de sulfures à l'aide de HS. Ce précipité lavé est calciné dans un creuset avec un mélange de NO^5NaO et de soude caustique, les sulfures passent sous l'influence de cette masse oxydante à l'état de composés oxydés acide antimonique Sb^2O^5 acide arsénique AsO^5 et acide stannique SnO^2 et par suite en présence de NaO.HO à l'état d'antimoniate, de stannate et d'arséniate sodiques (seulement il faut avoir soin d'ajouter des proportions suffisantes de NaO.HO pour saturer les 3 acides). On reprend le résidu par de l'eau alcoolisée qui dissout ~~l'antimo~~ l'arséniate et le stannate et ne dissout pas trace d'antimoniate; on prend ordt. pour cette dissolution 1 p. d'alcool pour 3 d'eau, le résidu insoluble dans le liquide est lavé à l'eau alcoolisée en en augmentant les proportions d'alcool. On obtient ainsi une solution

α)' $\left.\begin{matrix} Sb^2Cl^3 \\ SnCl^2 \end{matrix}\right\} + HS = \left.\begin{matrix} Sb^2S^3 \\ SnS^2 \end{matrix}\right\} + \underset{\text{à 1000° dans tube}}{Cl(?)\,HS} = \dfrac{Sb^2S^3 + AmS}{SnS^2}$

Il se forme $Sb^2S^3.AmS$ qui avec $HCl = AmCl + Sb^2S^3.3HO$

$\left.\begin{matrix} Sb \\ Sn \\ As \end{matrix}\right\} + \text{Eau régale} = \left.\begin{matrix} Sb^2Cl^3 \\ SnCl^2 \\ AsCl^3 \end{matrix}\right\} + HS = \left.\begin{matrix} Sb^2S^3 \\ SnS^2 \\ AsS^3 \end{matrix}\right\} + \underset{\text{calcinés}}{NO^5NaO + NaO.HO} = \left.\begin{matrix} \text{ac. antimonique} \\ Sb^2O^5.NaO \\ SnO^2.NaO \\ AsO^5.NaO \end{matrix}\right\}$

1/ $+ \text{alcool } \tfrac{1}{3} \text{ faible} = \dfrac{Sb^2O^5.NaO}{\left.\begin{matrix} SnO^2.NaO \\ AsO^5.NaO \end{matrix}\right\} + SO^3.MgO + AmO \text{ excès} = \dfrac{AsO^5.2MgO.AmO}{SnO^2.NaO + Cl = SnCl^2}}$

2/ $\left.\begin{matrix} SnO^2.NaO \\ AsO^5.NaO \end{matrix}\right\} + NO^5HO = \dfrac{SnO^2}{AsO^5.NaO + HS = AsS^5}$; $+ HS = SnS^2$

Liqueur renfermant:

CaO. BaO SrO MgO KO NaO LiO AmO	addition de CO^2 AmO + AmO.	ppté de. CaO. BaO SrO	solubles KO. NaO LiO. MgO AmO.

~~Examen du ppté du SO^3 CaO~~ Après filtration on ajoute

Examen du ppté: addit. de SO^3 formation de ppté de SO^3SrO. et SO^3BaO; SO^3CaO étant un peu soluble on filtre et à la liq. filtrée on ajoute de $\overline{O}$ AmO: ppté de $\overline{O}$ CaO.

Le ppté de SrO.SO^3 + BaO.SO^3 est calciné avec C et traité par HCl; la liq. évaporée est reprise par alcool qui dissout ClSr; la baryte est décelée par un sulfate..

Partie non pptée: KO - NaO. LiO. MgO. AmO.
addit. de BaO.HO, ppté de MgO s'il y en a; on enlève l'excès BaO. par SO^3 HO; reste KO. NaO. LiO. AmO.
AmO est décelé par addit. de CaO, dégagt. d'AmO.
Reste NaO. LiO. ~~AmO~~ KO; on transforme en chlorures on évapore à sec, l'alcool enlève la lithine on filtre, on ajoute $\overline{T}$ qui ppte KO, reste NaO qu'on décèle par la flamme de l'alcool.

contenant $AsO^5NaO + SnO^2NaO$; traitée par du $MgO\,SO^3$ additionnée d'AmO en excès, tout l'As en sera précipité à l'état d'$AsO^5\,2MgO\,AmO$ la liqueur filtrée et retenant le SnO^2NaO est ensuite acidifiée par HCl et traitée par HS qui donne un précipité de SnS^2.

La solution alcaline de $SnO^2NaO + AsO^5NaO$ peut encore être traitée d'une autre façon; on peut en effet commencer par en séparer l'étain en se fondant sur l'insolubilité de l'acide stannique et traitant la solution par NO^5HO qui détermine la précipitation de l'acide stannique. Après une nouvelle filtration et la liqueur étant fortement acide on fait passer un courant de HS qui précipite As à l'état d'AsS^5.

HS.

Hg, Sb, Pb, Sn, As, Cu, Bi, Au, Pt, Cd, Ag } AmS

- sol. As, Sn, Sb, Au, Pt } fusion avec NO^5NaO reprise par HO
  - sol. As
  - insol. Sn, Sb } HO alcool
    - sol. Sn
    - insol. Sb.
- insol. Hg, Pb, Cu, Bi, Cd, Ag } NO^5 HO
  - sol. Pb, Cu, Bi, Cd, Ag } SO^3 HO
    - insol. Pb.
    - sol. Cu, Bi, Cd, Ag } AmO
      - insol. Ag
      - sol. Bi, Cd, Cu } AmO
        - insol. Bi
        - sol. Cd, Cu } CyK + HS
          - sol. Cu
          - insol. CdS.
  - insol. Hg

Tableau 12

Des Acides.

1er Caractère. Manière de se comporter au contact d'un charbon ardent.

a. Sels qui fusent ou activent la combustion

Addition de SO^2 à la solution du sel

Coloration jaune + amidon

Coloration jaune: Bromate

– bleue Iodate

Rien avec SO^2: + SO^4H

Dégagement de vapeurs rutilantes Nitrite

" " de vapeurs jaunes orangées

jaune Chlorate.

Pas de production de vapeurs. Nitrate ou Perchlorate.

SO^3HO + Cu sous l'influence de la chaleur

Rien	Perchlorate
Vapeurs rouges	Nitrate

b) Sels qui ne fusent pas + $SH0^4$.

a) Dégagement de gaz

1. Coloré } Iodure: Bromure.

+ amidon + HCl étendue + Cl + solution sodique

Coloration bleue Iodure

" jaune Bromure.

fl attaque l'ivoire

q[illegible] ? { fument acides Cl { Cl — 0 ; Br jaune ; I bleu }

SO^3 = { }

SO^3 — O { + C ; − } { α^O = { colorvert = BaO^3 ; PO^3 } = SR + = SH = SO^3 CaH

2°. Fumant et incolore.

n'attaquant pas le verre Chlorure

attaquant le verre Fluorure

Ne fumant pas et incolore.

reconnaissables par dessous par Pb: Cyanure. Sulfure.

gaz d'odeur caractéristique

Dégag.t de SO^2 { Sans dépôt. Sulfite
{ Dépôt de Soufre. Hyposulfite.

inodore et [illegible] par l'eau de chaux. Carbonate.

β. Pas de dégag.t de gaz avec SHO^4.

1°. Pas de ppté avec NH^4O.

+ HS. Rien.

Ppté se formant lentement par addition de SO^2. Arséniate.

+ HS { Ppté jaune. Arsénite
{ " orange Antimonite et Antimoniate

2°. Ppté avec NH^4O. Silicate.

3°. Sel sec chauffé avec NO^5HO.

a. Dégag.t d'hydrogène phosphoré Hypophosphite et Phosphite.

b. Rien. α. avec l'alcool combustion flamme verte. Borate.

β. Avec BaCl, ppté soluble dans HCl Phosphate.
Insoluble Sulfate.

Table des Matières

588

Séparation de Mn d'avec le chrôme et le nickel.
On ajoute à la solution des 3 sels, quelques gouttes de Br qui attaqueront peu à peu petit à petit successivement complètement. Mn à l'état d'hyd. rouge de manganèse.

Séparation complète des [illegible] d'avec le Mg, l'alumine, le chrôme, le nickel, le cobalt.
On sature très exactement la liqueur avec NaO.SO^2 en évitant un excès, dans la liqueur on projette de l'acétate de soude en poudre et on fait bouillir.
Le Fe, le chrôme et l'alumine seront complètement pp[illegible] et le Mn restera intact.

Le nitroprussiate de soude dissout les taches d'Antimoine et laisse intactes les taches d'arsenic.
L'inverse a lieu avec l'hyposulfite de soude.

Reconnaître un mélange de Chlorure, Bromure, Iodure

$$\left.\begin{array}{l}ABr\\AI\\ACl\end{array}\right\} + NO^5AgO. \left\{ ppté\ de \begin{array}{l}Br\,Ag\\Cl\,Ag\\I\,Ag\end{array}\right\} \text{sol. AmO. qui dissout } AgCl + Br\,Ag$$

$$\left.\begin{array}{l}AgCl\\Br\,Ag\end{array}\right\} + Cl \text{ dégag}^t\ \text{de Cl.}$$

une autre partie de la liq est traitée par un mélange de Bichromate de KO + SO^3 form. de Chlorure de Chromyle s'il y a du chlorure, ce chlor. de chromyle recueilli dans AmO donne une color. jaune de chrom. ammon.

Examen de Am S.

Quand Am S ne renferme pas de polysulfure il ne doit pas donner de ppté de soufre avec un acide.

Qqf. Am S renf. HS. dans ce cas on traite la liqueur par MnCl, $AmS + MnCl = AmCl + MnS$. et l'odeur de HS paraît, s'il y en a.

Séparation de Chlorure, Bromure, Iodure.

$\left.\begin{matrix} MBr \\ MI \\ MCl \end{matrix}\right\} + AgO.NO^5$ ppté de $\left.\begin{matrix} AgBr \\ AgI \\ AgCl \end{matrix}\right\}$ Amm. dissout AgCl ; AgI. AgBr

rose

vert

bleu

[illegible] par l'acide [illegible]
[illegible]
Le [illegible]

As. Au. Sn. Sb. Pt.

Pt. de HS, ppté redissous
dans AmS.
Ébullition de cette sol. avec
$HCl + HOClO^5$
Concentration de la solution
pour chasser l'excès de chlore.
Puis en qq. gttes. avec $ZnCl$ (av.
$AmCl$. Pt.

Précipitation des métaux par Zn pur.

Lavage.
Ébullition avec HCl. sol. Zn.
Lavage du résidu et ébullition
avec NHO^6 concentré. Évap. à sec
repris par HO qui dissout AsO^5
Reste bouilli avec $Pt + NHO^6$
Sb se dissout.

Constatation de la présence d'un alcaloïde

II

S'il s'agit de démontrer seulement la présence d'un des 5 alcaloïdes vénéneux on peut employer la marche suivante. On suppose l'alcaloïde pur et solide. Le procédé ne s'applique que quand on n'a à sa disposition que peu de matière.

1). On verse sur la subst. 4–6 gtt. SHO^4 concentré et pur.
Coloration jaune passant bientôt au rouge: vératrine
" rose devenant plus tard jaune: brucine
Les autres alcaloïdes purs ne colorent pas SHO^4.

2). Qu'il y ait coloration ou non coloration, on ajoute au liquide 1. 8 à 10 gtt. d'acide sulfurique nitreux[x] puis 2–3 gtt. d'eau. Au bout d'un ¼ ou ½ heure on a
a Colorat. rouge violet: morphine
b " pelure d'ognon: narcotine
c " jaune (passant après au rouge) brucine
d la couleur rouge de la dissol. sulf. de vératrine ne change pas d'une façon sensible
e Pas de coloration: strychnine.

3). Au liq. 2. qu'il y ait ou non coloration on ajoute 4–6 morceaux gros comme des lentilles de MnO^2 on a au bout d'une heure
a Brun d'acajou Morphine
b Rouge jaune à rouge sang Narcotine
c Rouge pelure d'ognon foncé (passant au viol. rouge) Strychnine
d Jaune gomme gutte (passant plus tard au rouge) Brucine
e Rouge cerise sale, foncé, vératrine.

4). Dans un tube à essai contenant un vol. HO égal à 4 fois celui du liq. 3 on verse ce dernier, et on ajoute Amt jusqu'à presque neutralité. Il faut autant que possible emp. l'élévat. de temp.
a. Coul. jaune sale passant au rouge brun en sursatur. avec Amt sans remarquer de suite un ppté appréciable. Morphine
b. couleur rougeâtre au moment où l'on étend le liq. ppté abondant brun foncé en sursaturant avec Amt. Narcotine
c. Dissol. pourpre violet, puis jaune et jaune avec excès d'Amt. Strychnine
d. Dissol. jaune d'or ne changeant sensiblt. avec excès d'Amt. Brucine
e. Dissol. faiblt. brunâtre, jaunâtre par add. d'Amt en excès et ppté brun clair verdâtre. Vératrine

x. On prépare cet acide en ajoutant à 100 c.c. d'eau 6 gttes de NHO^6 de D 1.25 et on verse 10 gtt. de ce mélange dans 20 gr. de SHO^4 concentré et pur

Précipité formé par HS.

Hg, Sb, Sn, As, Pb, Cu, Bi, Cd, Ag, Au, Pt. — AmS

- sol. {Sb, Sn, As, Au, Pt} transf. en chlorures
  - sol. {As, Sb, Sn} calcin. avec NO⁵NaO + HO
    - sol. As
    - insol. {Sn, Sb} alcool
      - sol. Sn
      - ins. Sb
  - fixe. {Au, Pt} HCl
    - insol. Pt
    - sol. Au
- ins. {Hg, Pb, Bi, Cu, Ag, Cd} NO⁵HO
  - insol. Hg
  - sol. {Pb, Bi, Cu, Ag, Cd} SO³HO
    - insol. Pb. Le Pb est sol. dans T. AmO.
    - sol. {Cu, Bi, Ag, Cd} HCl
      - insol. Ag / sol. dans AmO.
      - sol. {Cu, Bi, Cd} AmO
        - insol. Bi
        - sol. {Cu, Cd} KCy, HS
          - ins. Cd
          - sol. Cu

CO + MnO pptés d'abord à nécessaire puis séparés par HCl qui dissout Mn. Même chose avec Ni + Mn

Précipité formé par AmS.

Fe, Zn, Ni, Co, Al, Cr, Mn, Ur, Gl, Al, Ba, Ca, Sr, Mg — HCl + HOClO⁵ + NO⁵HO

- soluble {Fe, Zn, Ni, Co, Al, Cr, Mn, Ur, Gl, Ba, Ca, Sr, Mg} KHO²
  - soluble {Al, Gl, Zn, Cr} ébull. à 100°
    - insol. {Gl, Cr} fusion avec nitre + AmCl
      - insol. Gl
      - sol. Cr
    - soluble {Zn, Al} A + HS
      - insol. Zn
      - sol. Al
  - insol. {Fe, Ni, Co, Mn, Ur, Ca, Ba, Sr, Mg} AmCl + AmO
    - sol. {Co, Ni, Mn} A + HS
      - ins. {Co, Ni} ClOCaO
        - ins. Ni
        - sol. Co.
        - Ni, Co: HCl + KCy + KHO²
          - sol. Co
          - ins. Ni
      - sol. Mn
    - insol. {Fe, Ur, Ca, Ba, Sr, Mg} CO²AmO
      - sol. Ur
      - insol. {Fe, Ca, Ba, Sr, Mg} HCl sol. {Fe, Ca, Ba, Sr, Mg} Am
        - ins. Fe
        - sol. {Ca, Ba, Sr, Mg}

Baric. {HPbl. sol. Calc. / ins. BaHCl Si, HPbl}

Précipité formé par CO²AmO.

KO, NaO, LiO, MgO, AmO, CaO, BaO, SrO — CO²AmO + AmCl

- ppté. {CaO, BaO, SrO} SO³HO
  - sol. Ca qu'on précipite par C̄AmO.
  - ins. {BaO, SrO} + Cl + HCl ou alcool.
    - sol. Sr
    - ins. Ba
- sol. {KO, NaO, LiO, AmO, MgO} BaOHO
  - insol. MgO
  - sol {KO, NaO, LiO, AmO} Hydr. d'AmO CaOHO sol.
    - {NaO, KO, LiO} transform. en chlorures alcool.
      - sol. Li
      - ins. {KO, NaO} + HO + PtCl
        - ins. K.
        - sol. Na.

- **Charbon**
  - **fuse** — add.[on] de SO^2
    - coloration ……… on différencie par l'amidon ……… Bromates, Iodates
    - incolore — sol. prim. + SHO^4
      - gaz coloré ……… Chlorates, Nitrites
      - rien ou vap. bl.
        - SHO^4 + Cu = vap. nitreuses ……… Nitrates
        - ……… rien ……… Perchlorates
- **Charbon**
  - **ne fuse pas** — SHO^4
    - dég.t de gaz
      - fumant
        - incolore
          - attaque le verre ……… Fluorures
          - non ppté NO^5AgO ……… Chlorures
        - coloré en présence du chlore ……… Bromures, Iodures
      - non fumans
        - incombust.
          - od. sulfur. + S ……… Hyposulfites
          - od. sulfur. ……… Sulfites
          - inodore ……… Carbonates
        - ~~non~~ combust.
          - dépôt de soufre ……… Hydrog. sulfuré
          - od. cyanhyd. ……… Cyanures
    - pas de dégag.t — Liq. primit. + NHO^6
      - ppté + HS
        - blanc ……… Silicates
        - jaune ……… Arsenites
        - orange ……… Antimoniates
      - pas de ppté — On calcine dans un tube
        - gaz
          - spont. infl. ……… Hypophosphites
          - non ……… Phosphites
        - gaz recueill. dans HS coloré ……… Arsenites, Arseniates
        - non. Add. de SHO^4 + Zn
          - non coloré. On reprend le résidu par alcool + SHO^4
            - fl. vert — Borates
            - non ……… Phosphates (Ph. ...), Sulfates (BaCl. sulf. ins.)

Recherches toxicologiques

I

$\bar{O}$ — $\bar{T}$ Call + sauce · Chaux — $\bar{C}$ … — $\bar{\bar{M}}$ (réact. alcal.) sol. { $\bar{C}$ CaO ppté à l'ébullition; $\bar{M}$ CaO ppté par $\bar{A}$ …
pptés { $\bar{T}$. CaO; $\bar{T}$ CaO sol. dans KHO et pptés à l'ébullition.

Matières suspectes examinées par la papier tournesol

- Réact. fortement acide:
  - **Recherche des Acides.** { Subst. suspectes dans cornue + alcool à 96°. On chauffe ½ h. à 50–60°. } { Filtration. Saturation par NaO. Filtration, distillation, examen du résidu: }
    - SO^3HO. pptée par BaCl.
    - HCl " " NO^5AgO.
    - NO^5HO rec. par SHO^4 + F.O. SO^3
    - $PhO^5\,3HO$. rec. par $MoO^3\,AmO$.
    - Ac. Oxalique, Tartrique, Citrique { HCl puis BaCl pptée } { insol. d. A. ——— $\bar{O}$; sol. d. $\bar{A}$: KHO ——— $\bar{T}$; sol. d. A. AmCl. KHO – $\bar{C}$ }
      + Cal. on fait bouillir le … ppté …
- Réact. fortt. alcaline:
  - **Recherche des Alcalis, Carbonates et Sulfures alcal.** { On ajoute de l'alcool aux mat. susp. de façon à ce que l'alcool n'y soit pas concentré. Filtration. On chauffe ½ heure. }
    - Sol. alcoolique qu'on a distillé ………… { Carbonate ammonique (eff. avec acides. ; Sulfure ammonique.
    - Solut. aqueuse mise dans cornue. Filtration. Ct. d. CO^2
      - Pptés qu'on dissout dans HCl. { Chaux, Baryte, Strontiane.
      - Sol. évap. à sec puis add. d'alcool: sol. { Potasse, Soude. — ins. { Carbonates et sulfures alcalins.
- Réaction neutre. Il faut alors chercher:
  - Benzine, Pétrole, Sulfure de carbone, Éther acétique, Alcool méthylique, Essence de Térébenthine
  - 1 **Acide Prussique**
    - 1 Cas. Cyanure toxique. Distillation avec $\bar{T}$. Hcy distillé.
    - 2° Cas { Cyanure toxique / " non toxique } On acidule. On traite par CO^2CaO fr. ppté qui fixe acide ferro ou ferricyanhyd. et non Hcy. On distille.
  - 2 **Alcool. Éther. Chloroforme.** Dans ce cas il pourrait s'être formé A; on ajoute NaO pr saturer. On distille 1/6.
    - Alcool. Odeur. Réd. $SHO^4 + 2CO^3$. HO; dégt. d'éth. acét. avec $\bar{A}$ + SHO^4
    - Éther. Odeur.
    - Chloroforme. Vap. passe dans tube de verre chauffé au rouge. Form. de Cl. recueilli dans KI + HO + Amidon: Col. violette.
  - 3 **Phosphore.**
    - Recherche prélim. On susp. dans flacon fermé cont. mat. susp. acidulées un pap. de $AgO.NO^5$, on chauffe à 50°: s'il noircit il y a Ph. On traite ce pap. par eau rég. form. d. PhO^5 reconnais. par MoO^3AmO.
    - Recherche finale. Distill.; trace de phosphor. dans tube refroidi.
  - 4. **Alcaloïdes** { Mat. susp. + $\bar{T}$ (0.50–2 gr.): Digest. dans double de leur poids d'alc. Filtr. filtrat. évapor. à sec, repris par alcool, filtration, évapor. à sec. Add. d'eau puis d'Éther. }
    - Couche éthérée ——— { Colchicine. Digitaline. Picrotoxine.
    - Couche aqueuse. Add. de NaO en excès puis d'Éther.
      - Couche éthérée: Nicotine, Aniline, Conine — alc. liq. — Narcotine. Brucine. Strychnine. Vératrine. Aconitine.
      - Couche aqueuse — Morphine.
  - 5 **Poisons métalliques** { Les subst. suspectes sont mises au bain-marie avec HCl, on ajoute p. à p. $KOClO^5$; on chauffe jusq. cessation d'odeur de chlore; on filtre. }
    - insol. { AgCl, SO^3BaO, SO^3PbO
    - soluble. { As., Sb, Sn, Hg, Pb, Cu, Cr, Zn } Ct. de HS jusqu'à refus
      - ins. { As, Sb, Sn, Hg, Pb, Cu } AmS
        - sol. { As, Sb, Sn } calc. avec NaO.CO^2 + NaO NO^5, repris par HO
          - sol. As. App. de Marsh.
          - ins. Sb, Sn, chauffé avec Hcy. pt. HCl. { sol. Sn; ins. Sb.
        - ins. Hg, Pb (Note 1.), Cu
      - soluble: Cr, Zn

Note 1. Comme dans ces pptés il pourrait y avoir encore de mat. org. il faut les traiter par NO^5 fumant puis calciner avec CO^2NaO + $NaO.NO^5$

As. touj. à droite d. la p. chauff. Sb. des 2 cotés.

Anneau & d'As et d. Sb. As plus vol. que Sb.; As diss. par court. d. H chaud. Sb ne diss. pas.

VI

Taches. As diss. par ClO NaO. — Sb ne diss. pas par ClO NaO.
As ne diss. pas Nitropr. d. soude — " diss. par nitroprus. d. soude.
As et Sb ne diss. pas HCl.
As et Sb diss. par AzO^5; la sol. arsenicale donne avec $AgO \cdot NO^5$ Amd un ppte jaune
la sol. antimon " " " " " " noire

Globules d. Ph. Phosphorescence. Sous la s'enflammant. Peut. être transf. en $PhO^5 3HO$.
Comm. qq. Ph sorgle; la liq. acide donne un ppté noir d'Ag avec $AgO \cdot NO^5$ Amd.

Colchicine. Col. HO en jaune. NHO^6 col. violette, jaune par HO puis rouge par NaO.
Digitaline. SO^3 od. de digitale. SO^3 + HO brome col. fl. de digitale
Amidonne réd. liq. de Fehling. *
Nicotine od. caract.
Conine od. étourd.
Aniline: al. l. $NO^5 Hg$ quel, col. rouge
Narcotine. SO^3 jaune; NO^5 rouge.
Brucine. NO^5 rouge dev. violette par add. d. SnCl et chaleur, NHO^6 brucine chauffé donne cacotheline qui avec SnCl donne col. viol.
Strychnine SHO^4 + $KO.2CrO^3$ violette.
Aconitine. PhO^5 violette.

Atropine. SHO^4 + MoO^3 Amd odeur d'amandes amères.
Morphine col. brune avec IO^5. col. bleue avec $Fe^2 Cl^3$
Quinine: Amd + Cl col. verte | Cl puis Cy. jaune puis Amd col. rouge

Les Gaz traités par une solution de KHO^2 sont absorbés ou non.

Gaz non absorbés par solution de potasse

- ne brûle pas
  - entretiennent combust.
    - Oxygène donne vap. rouges avec AzO^2;
    - Protoxyde d'Azote; ne rougit pas AzO^2, [illegible]
  - n'entretiennent pas la combustion
    - AzO^2 donne vap. rutil. avec O; absorbé par sels ferreux
    - Az. tout à fait indifférent
- brûle
  - ppte CaOHO ap. comb.
    - Oxyde de Carbone; brûle avec flamme bleue; absorbé par sol. ammon. de chlorure cuivreux Cu^2Cl.
    - C^2H^4 se combine au Chlore sous l'influence du soleil.
    - C^4H^4 absorbé par chlore humide (liq. des Hollandais), absorbé par SHO^2 de Nordhausen.
  - ne ppte pas CaOHO après combustion
    - H; flamme pâle; inodore quand il est pur.
    - PH^3 od. d'ail; brûle avec fumées blanches (PhO^5); ppte les sels de Mercure en jaune
    - AsH^3, od. repouss.; brûle avec dépôt d'As. " " " " " en jaune brun
    - SbH^3 brûle " " de Sb " " " " " en blanc.

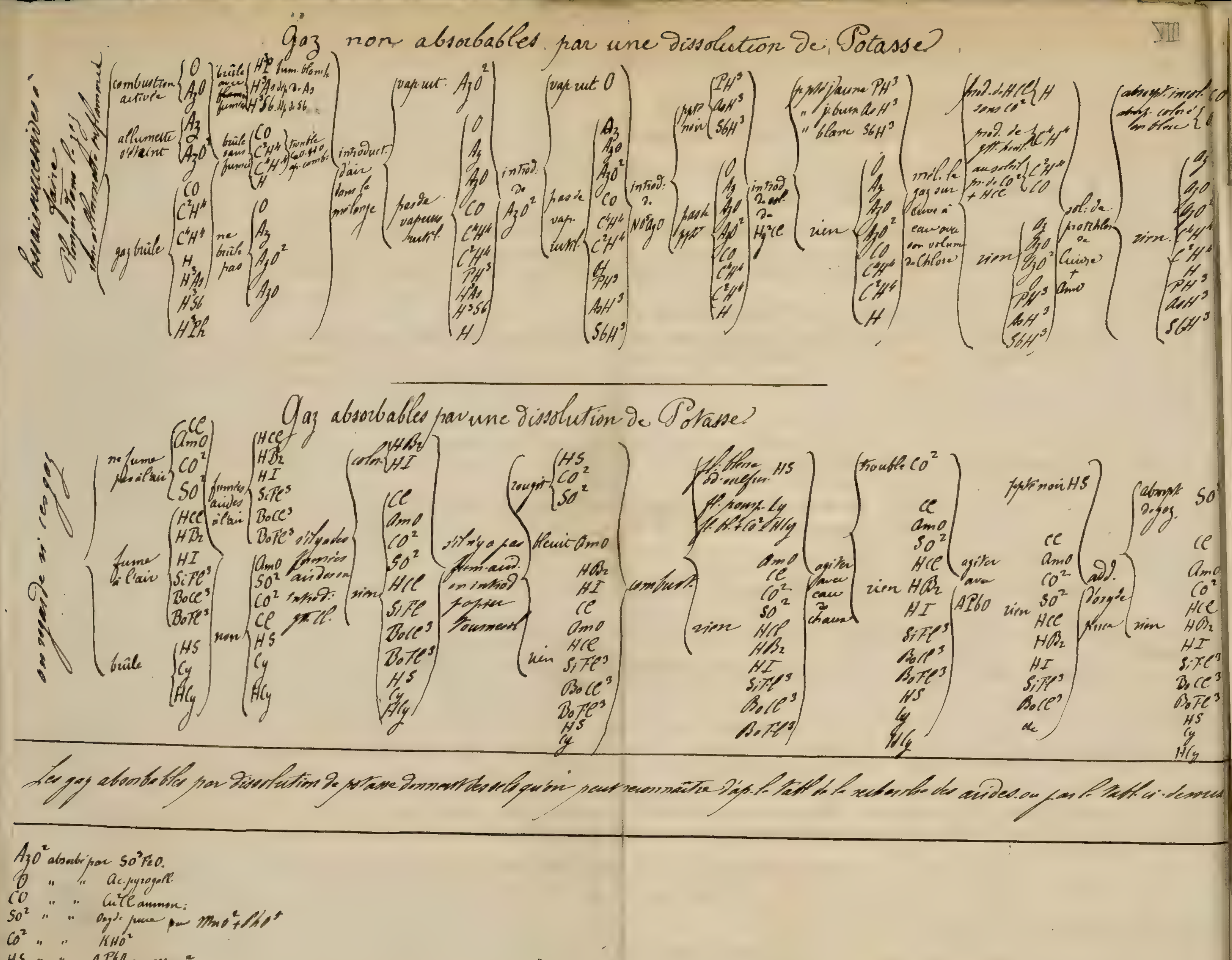
Gaz absorbés par solution de potasse

- non combust.
  - fumant à l'air
    - FlH attaque le verre
    - HCl pas impr. par Cl; ppte sol. de NO^5AgO. } sol. dans l'eau.
    - HBr col. en brun par Cl.
    - HI " " violet " "
    - $BoFl^3$ charbonne le papier, décomp. par HO en BoO^3 et HFl.
    - $SiFl^3$ décomp. par HO en SiO^3 et acide fluosilicique.
  - ne fumant pas à l'air
    - AmO, od. caract.; réact. alcaline
    - SO^2 od. caract.; absorbé par PbO^2 ou $KO.2CrO^3$; bleuit IO^5HO+Amidon
    - CO^2 trouble eau de chaux
    - Cl, vert, abs. par Hg.
- combust.
  - avec prod. de CO^2
    - Cy. fl. caractérist.; pas absorbé par HgO humide
    - HCy. fl. bleue, absorbé par HgO humide
  - ne prod. pas CO^2
    - HS od. caract., ppte A^cPbO en noir, donne avec Cl ou O un ppté de soufre.
    - HSe, dép. rouge de Se par Cl.
    - HTe dép. brun noir de Te par Cl.

Quand les gaz ont ainsi été partagés en deux groupes absorbables ou non, on essaie successivt. les div. réactions.
Il faut se rappeler que l'action réciproq. de certains gaz les uns sur les autres rend impossible leur présence simultanée.

Sont incompatibles avec:

- le Chlore : CO. C^2H^4. C^4H^4. H. PhH^3. AsH^3 à la lum. sol; C^4H^4; SO^2. BrH. HI. HS. Cy. AzO^2. AmO détruits par Cl.
- l'Oxygène : qui décomp. HBr. HI. HS. HI, HAs; transf. SO^2 en SO^3, AzO^2 en AzO^4.
- l'Ac. sulfureux : PH. HAs. HS. TeH. SeH
- l'Ac. chlorhydriq. : qui se comb. avec AmO.
- l'Ammoniaque : qui détruit Cy. et se comb. avec les gaz acides
- le Cyanogène : Cl. AmO. HS. TeH. SeH.
- l'Hyd. phosphoré : HI. BrI.
- l'Acide Bromhydr. et Iodhydr. : Cl. AmO. SO^2. PH^3. AsH^3.



AzO^2 absorbé par SO^3FeO.
O " " Ac. pyrogall.
CO " " Cu^2Cl ammon.
SO^2 " " Oxyde puce par $MnO^2 + PbO^2$
CO^2 " " KHO^2
HS " " $APbO$ ou MnO^2
HCl " " SO^3NaO hydraté
PH^3 " " NO^5AgO
C^4H^4 " " Cl
C^2H^4 " " Cl au soleil

Division des Alcaloïdes

Volatils. Se volatilisent aussi bien à l'état pur que mélangés avec l'eau. On les retrouve dans les prod. de la distillation quand on distille leurs sels avec l'eau et une base puissante. — Nicotine, Conicine

Fixes.

I. Groupe. Alcaloïdes pptés des dissolutions de leurs sels par KO ou NaO et se redissolvant dans un excès de précipitant.

II. Groupe. Alcaloïdes pptés de leurs dissolutions salines par KO ou NaO sans qu'une proportion appréciable se redissolve dans un excès de pptant, et qui sont pptés par NaO.2CO² de leurs dissol. acides, autant toutefois que celles-ci ne sont pas étendues au delà de 1/00. — Narcotine, Quinine, Cinchonine

III. Groupe. Alcaloïdes pptés des dissol. de leurs sels par KO ou NaO sans se dissoudre dans un excès de pptant, mais qui ne sont pas pptés de leurs dissolutions salines acides même quand celles-ci sont très concentrées. — Strychnine, Brucine, Veratrine

Recherche des Alcaloïdes dans une dissolution qui n'en renferme qu'un seul.

La solution aqueuse est add. gtte à gtte de sol. étendue de NaO ou KO jusqu'à réaction à peine alcaline

- pas de pptée. — Salicine (la liq. prim. rougit avec SHO^4
- pptée. On ajoute KO jusqu'à réaction francht. alcaline.
  - pptée disparait — Morphine (réduit IO^5; bleuit Fe^2Cl^3)
  - pptée ne disparait pas.
    - à une nouvelle port. de liq. primit. on ajoute 2-3 gtt. SHO^4 étendu puis on sature la solut. avec $NaO\,2CO^2$ — disparition de réaction acide. On agite fortement sur les parois du vase. Repos ½ heure
      - pptée: addit. d'éther
        - pptée se dissout — Narcotine (rouge jaune par Cl + AmO) Quinine qui selon l'état de dilution du liq. peut être pptée.
        - pptée ne se dissout pas. — Cinchonine (avec liq. j. pptée de foncoyan de cinchon: si on prend un excès de pptant et qu'on chauffe fort, le ppté se dissout, mais par refroid se ppte en écailles jaunes d'or ou en longues aiguilles)
      - pas de pptée. On met dans un verre de montre la liq. primit. évap. à sec avec SHO^4 concentré.
        - coloration rouge — Brucine rougit avec NHO^6; col. bleue violette par NHO^6 + AmS à chaud.
        - col. d'ab. jaune puis rouge jaune puis rouge sang puis cramoisi — Vératrine
        - pas de coloration add. de $2CrO^3KO$
          - color. violette — Strychnine
          - pas de coloration — Quinine (col. verte avec Cl + AmO.

Recherche des Alcaloïdes dans une dissolution qui en renferme plusieurs.

La liq. primit. aqueuse est add.t d'une solut. de KO ou NaO gtt. à gtte — réaction à peine alcaline.

- pas de ppté. → **Salicine**
- ppté. Ce ppté est addit. gtte à gtte de NaO ou KO — réaction f.t alcaline
  - ppté disparait. → **Morphine**
  - ppté ne disparait pas. 1) On le lave à l'eau froide. Dissol. dans SO_3HO étendu en faible excès. add. de NaO à 1/10e jusq. disparit. de réaction acide. Agitation sur les parois du verre. Repos ½ heure
    - ppté. On le dissout dans HCl. Addit. d'Amm. en excès puis d'Éther.
      - insol. dans l'Éther → **Cinchonine**
      - sol. dans l'Éther. Évap. de sol. éthérée. Dissol. d. HCl avec assez d'eau pour que dissol. soit étendue 1/200. addit. de NaO à 1/60e jusqu'à réact. neutre. Agit. repos.
        - ppté. → **Narcotine**
        - soluble → **Quinine**
    - pas de ppté. Ébullition. Évap. à sec; reprise par HO froide
      - tout se dissout 2) → **Salicine**
      - insoluble. séchés au bain-marie. Digest. d. alcool absolu
        - soluble, évap. à sec. Si l'on n'a pas encore trouvé de quinine on partage le produit en 3 parties a, b, c; dans a et b on cherche vératrine et brucine et dans c la quinine. → **Vératrine**, **Brucine**, **Quinine**
        - insoluble. → **Strychnine**

1). On filtre, on sature le liq. filtré avec CO_2 on évapore à sec. Si le résidu forme avec l'eau une dissolution limpide, il n'y a pas de morphine, tandis qu'un résidu insol. indiquerait cet alcaloïde.

2). Si tout se dissout, on prend de la liq. primit. on y ajoute HCl et on fait bouillir quelque temps. S'il n'y a pas de ppté il n'y a pas de salicine, s'il s'en forme, il y a cet alcaloïde.

XII

1 Éther acétique

Alcool Acide acétique Acide sulfurique.
Mélange de Ā + alcool; addit. de SHO^2 peu à peu.
Distillez au bain de sable.
Lavez à $CO^2 NaO$, distillez

2. Glycéré d'Amidon

Amidon. 10. Glycérine 150.
Mêlez les 2 subst., chauffez jusqu'à gelée.

3 Huile de Jusquiame

Ftlles fraîches de [illegible] 1.
Huile d'olive 2.

Pilez les ftlles, mélangez avec l'huile, faire bouillir sur un feu doux pour chasser l'eau, passez avec expression, filtrez.

4 Calomel par pptation

Pparation de nitrate mercureux à ppter par HCl.
Bien laver.

5 Recherche des Bases

Bal. Bab. Amt.

6 Acide Benzoïque par sublimation.

Benjoin. Sable aa p. é.
1 kilo de Benjoin donne environ 100 g. d'acide.

7 Chlorure ferrique

Tournure de fer
HCl à 1.17
Courant de Chlore
La sol. doit marquer 1.26 ou 30° B.

XIII

Soufre doré

Sulfure d'Antim. 40.
Fl. de soufre. 140
CO^2 NaO sec 240
Charbon vég. 30.

Fondez ces subst. finement pulvérisées
après refroidissem. épuisez par aussi peu d'eau
que possible, faire cristalliser
Dissoudre ces crist. dans 8 fois leur
poids d'eau et ajoutez goutte à gtte.
SO^4H + 9 vol. d'eau.
Mauvais procédé: couleur plus belle
quand on verse le sel. Schlippe dans
l'acide.

Cyanure de Mercure

Bioxyd. de Mercure 30.
Bleu de Prusse pur 40.
eau dist. 400

Réduire en poudre fine
faire bouillir, cristalliser.
Bleu de Prusse commercial renferme Al^2O^3
qu'on lui enlève par HCl.

XIV

- fuse
  - dissol. du sel. + addit. de SO^2
    - coloration — Bromate, Iodate.
    - pas de colorat.
      - addit. ou de l' prim: de SHO^4
        - gaz coloré — Chlorates, Nitrites
        - rien ou vap. bl. SHO^4 + ...
          - vap. nit. Nitrates
          - rien Perchlorates
- ne fuse pas
  - SHO^4
    - dégt. de gaz
      - fumant
        - incolore
          - attaq. verre Fluorure
          - ppté $AgNO^6$ Chlorure
        - coloré en prés. de C — Bromure, Iodure
      - non fumant
        - incombust.
          - od. sulfur. dép. de S. Hyposulfite, Sulfite
          - inodore Carbonate.
        - combust.
          - dép. de soufre Sulfure
          - od. cyanhy. formt. CO^2 Cyanure.
    - pas de dé gaz. add. de NHO^6
      - ppté + HS
        - blanc - - - - - - blanc Silicates
        - jaune arsenite
        - orange antimoniate
      - dégt. de gaz
        - spont. infl. Hypophosph.
        - non " Phosphites
      - pas de ppté ou sol. dans HO. calcination
        - gaz recueilli dans HS coloré — Arsenites, Arseniates
        - rien. add. de SHO^4 + Zn
          - gaz incol. = H. add. alcool + SHO^4
            - fl. vert. Borates
            - fl. jaune. Phosphate, Sulfate
              - add. de Bar.
                - ppté sol. ... Phosphates
                - insol. à chaud et à froid Sulfates

(XI)

[illegible]

[illegible] [illegible]

[illegible] D 1 9 4 S, [illegible]

[illegible] intérieur

[illegible]

[illegible]

[illegible] même [illegible]

[illegible]

Pour KCl, [illegible]

fusion et [illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

$MnO_2 + 4HCl = MnCl$

$SO_3HO + I$

$4SO_3 + HOIO_5$

XVI

$HO + CO^2 KO$

Si

$3\ SiO^3 \cdot Al^2O^3$ $SiO^3\ CaO$

$SiO^3\ KO$ $CO^2\ KO$

$CaFl$

$CO^2\ CaO$

$(3\ SiO^3\ Al^2O^3)$

$SiO^3\ KO$

$CaFl$

$CO^2\ CaO$

$CO^2\ KO$

AmCl.

+ AmO qui précipite Al^2O^3

$NO^5\ CaO$

$NO^5\ KO$

[illegible] AmO

[illegible]

NO^5

$SO^3\ KO$

(XVII)

2 k° SO^3NaO comm } Bain marie
800 g HO } à 33°

Essai dans verre à pied recouvert de couche d'huile

Ballons divers

Coton

(XVIII)

liq. acide
pas ppté par HCl.

ppté noir par H²S.
sol. dans HO. Ho avec liq. dépôt noir+
Ce liq. bleuit avec AzH³ ap. ainsi
Ho acidulée, et ppté en rouge
brun par le cyanure jaune
= cuivre

liq. filtrée ppté par AzH⁴ CO²
redissout dans HCl ppté par
SO³CaO
Cad + Bal.

+ce dépôt noir pourrait être
au Az.

$NiO + HCl$
$^{2}O^{3} + HCy = NiCy\,Co^{2}Cy^{3}$

$NiCy\,Co^{2}Cy^{3} + KHO = Co^{2}Cy^{3}CyK + HO + NiO.$

$NiCy\,Co^{2}Cy^{3}$

